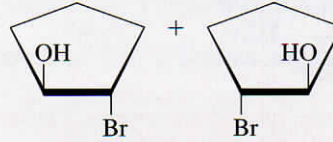


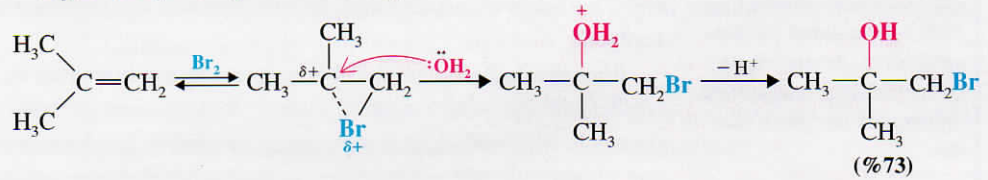
Su molekülü, burada ve diğer pek çok tepkimede, ortaklaşmamış elektron çiftinden dolayı bir nükleofil olarak davranır. Bu olayda, su molekülleri halojenür iyonlarından sayıca fazladır, çünkü su, reaktantlar için çözücüdür. Bu da halohidrinin ana ürün oluşunu açıklar.

Problem 8.10 ➤ Siklopenten bromun bir sulu çözeltisiyle etkileştirildiğinde *trans*-2-bromosiklopentanol ve enantiyomeri oluşur. Bunu açıklayan bir mekanizma öneriniz.



trans-2-Bromosiklopentanol enantiyomerleri

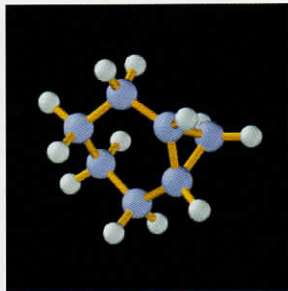
Eğer alken simetrik değilse, halojen en fazla hidrojen atomu bulunduran karbon atomuna bağlanır. Ara ürün olan bromonyum iyonundaki bağlanma *asimetrik* (önceki çerçeveli kısma bakınız). Oldukça fazla sübstitüe olmuş karbon atomu, daha kararlı karbokatyona benzediğinden daha büyük pozitif yük taşır. Sonuç olarak, su, öncelikle bu karbon atomuna atak yapar. Birincil karbon atomuna olan atak daha az sterik engelli olsa bile, üçüncül karbon atomundaki daha büyük pozitif yük, daha düşük serbest aktifleşme enerjili bir yola imkan sağlar.



Problem 8.11 ➤ Eten gazı, brom ve sodyum klorürün bir sulu çözeltisinden geçirildiğinde tepkimenin ürünleri $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ve $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 'dir. Her bir ürünün nasıl oluştuğunu mekanizmalarıyla yazarak gösteriniz.

8.9 İKİ DEĞERLİKLİ KARBON BİLEŞİKLERİ: KARBENLER

Karbonun, yalnız *iki bağ* oluşturduğu bir grup bileşik de vardır. Bu nötr, iki değerlikli karbon bileşikler *karbenler* olarak adlandırılırlar. Karbenlerin pek çoğu, yalnızca kısa süre var olabilen oldukça kararsız bileşiklerdir. Karbenler oluşur oluşmaz hemen bir başka moleküle tepkimeye girerler. Karbenlerin tepkimeleri özellikle ilginçtir, çünkü bu tepkimeler bir çok durumda farkedilebilir bir stereoözümlü özellik gösterirler. Karbenlerin tepkimeleri, üç üyeli halkalı bileşiklerin eldesinde geniş ölçüde kullanılır.



Bisiklo[4.1.0]heptan

8.9A Metilenin Yapısı ve Tepkimeleri

En basit karben, metilen (CH_2) olarak adlandırılan bileşiktir. Metilen, çok zehirli sarı bir gaz olan diazometanın (CH_2N_2) bozunmasıyla elde edilir. Bu bozunma tepkimesi, diazometanın ısıtılmasıyla (termolizle) veya onun soğurabileceği bir dalga boyundaki ışıqla ışınlamayla (fotolizle) gerçekleştirilir.



Diazometan

Metilen

Azot

Diazometanın yapısı gerçekte üç yapının bir rezonans melezidir.



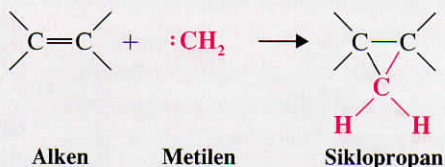
I

II

III

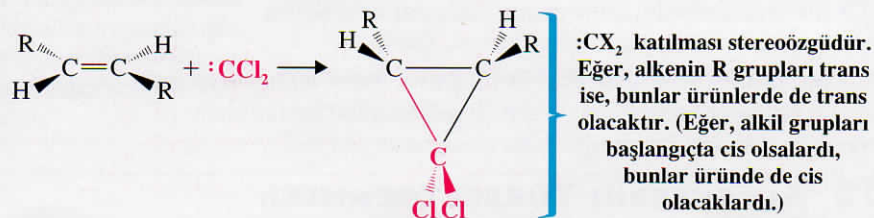
Biz, diazometanın bozunmasını göstermek için rezonans yapısı I'i seçtik, çünkü metilen ve moleküler azotun oluşumuyla sonuçlanan karbon–azot bağının heterolitik kırılması I ile kolayca gösterilebilir.

Metilen, ikili bağa katılmak suretiyle alkenlerle tepkime vererek siklopropanlar oluşturur.

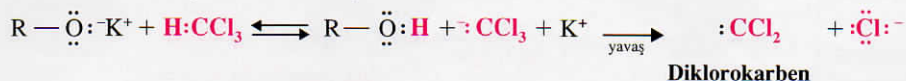


8.9B Diğer karbenlerin Tepkimeleri: Dihalokarbenler

Dihalokarbenler, alkenlerden siklopropan türevlerinin sentezinde de sıkça kullanılırlar. Dihalokarbenlerin bir çok tepkimesi stereoözüdür.

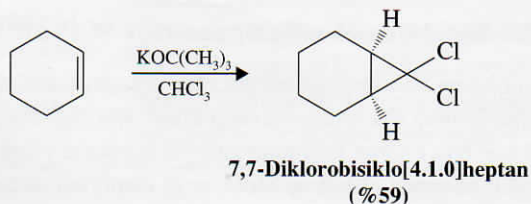


Diklorokarben, kloroformdan hidrojen klorürün elementlerinin α ayrılmasıyla sentezlenebilir. Bu tepkime, alkil halojenürlerden alkenlerin sentezlendiği β ayrılma tepkimelerine benzer (Alt bölüm 6.16).



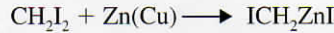
Bir β hidrojenine sahip bileşikler, özellikle β ayrılmasıyla tepkime verirler. β Hidrojeni bulundurmeyen, fakat α hidrojenine sahip bileşikler (kloroform gibi) ise α ayrılmasıyla tepkime verirler.

Çeşitli siklopropan türevleri, alkenlerin varlığında diklorokarben oluşturularak hazırlanmışlardır. Örneğin sikloheksen, kloroformun potasyum *ter*-bütoksitle etkileştirilmesiyle oluşan diklorokarbenle tepkime vererek bir bisiklik (iki halkalı) ürün oluşturur.



8.9C Karbenoitler: Simmons-Smith Siklopropan Sentezi.

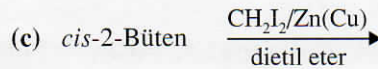
Yararlı bir siklopropan sentezi, Dupont Şirketi'nden H. E. Simmons ve R. D. Smith tarafından geliştirilmiştir. Bu sentezde, diiyodometan ve bir çinko–bakır ikilisi bir alkenle birlikte karıştırılır. Diiyodometan ve çinko tepkime vererek, karbenoit olarak adlandırılan karbene benzeyen bir tür oluşturur.



Bir karbenoit

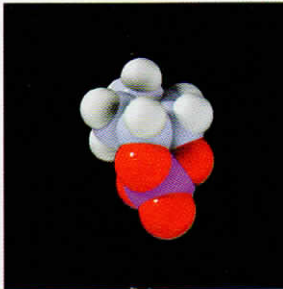
Daha sonra, oluşan bu karbenoit, bir CH_2 grubunun doğrudan ikili bağa stereoözüğü katılmasına neden olur.

Problem 8.12 ➤ Aşağıdaki tepkimelerin her birinden hangi ürünün oluşacağını umuyorsunuz?



Problem 8.13 ➤ Sikloheksenden başlayarak ve herhangi diğer ihtiyaç duyulan reaktifleri kullanarak, 7,7-dibromobisiklo[4,1,0]heptanın sentezini tasarlayınız.

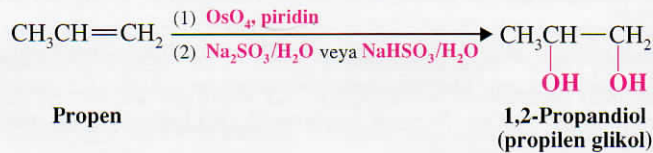
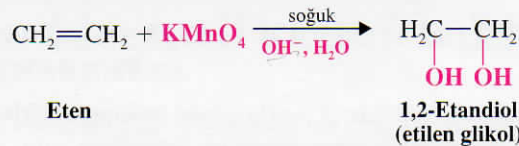
Problem 8.14 ➤ Sikloheksenin 1,1-diiyodoetan ve bir çinko–bakır ikilisiyle etkileştirilmesi iki izomerik ürünün oluşmasına yol açar. Bunların yapıları nasıldır?



Siklopentene osmiyum tetraoksit katılması

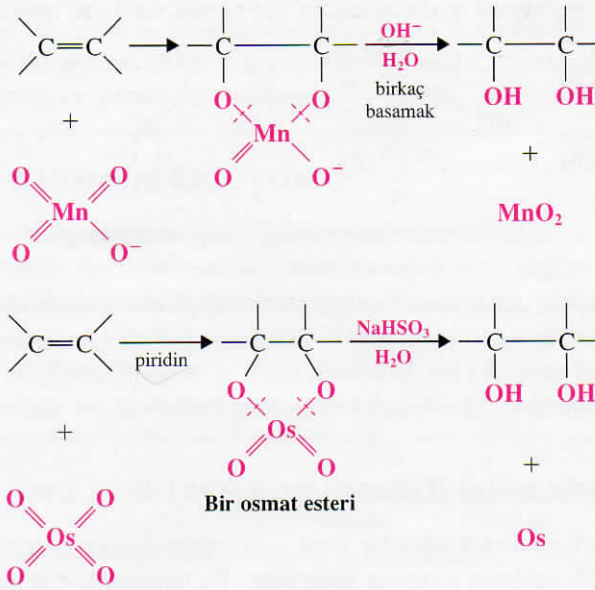
8.10 ALKENLERİN YÜKSELTGENMESİ: SİN HİDROKSİLLEME

Alkenler, karbon-karbon ikili bağının yükseltgendiği bir takım tepkimeye uğrarlar. Örneğin, potasyum permanganat ve osmiyum tetraoksit, alkenleri, **glikoller** olarak adlandırılan **1,2-diollere** yükseltgemek için kullanılabilirler.

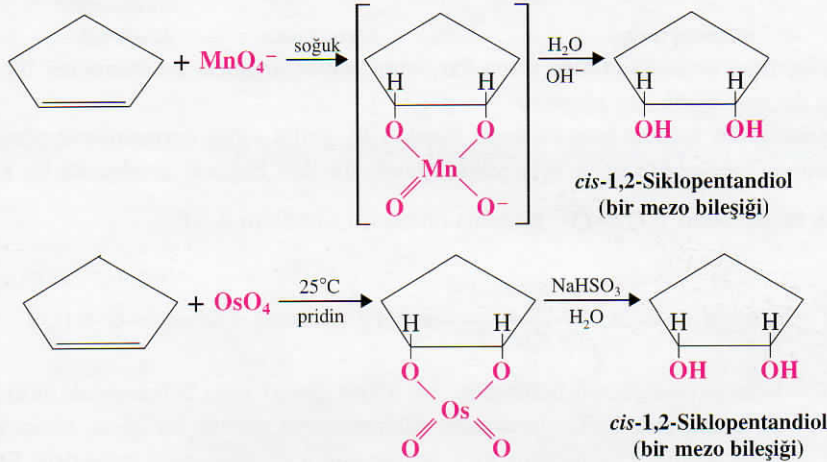


8.10A Alkenlerin Sin Hidroksillenmesinin Mekanizması

Glikollerin, permanganat iyonu ve osmiyum tetraoksitle yükseltgenme yoluyla oluşumlarının mekanizmaları, önce halkalı ara ürünlerin oluşumunu içerir. Daha sonra, birkaç basamakta oksijen–metal bağında kopma meydana gelerek (aşağıdaki tepkimelerde kesikli çizgilerle gösterildiği gibi) sonunda glikol ve MnO_2 veya osmiyum metali oluşur.



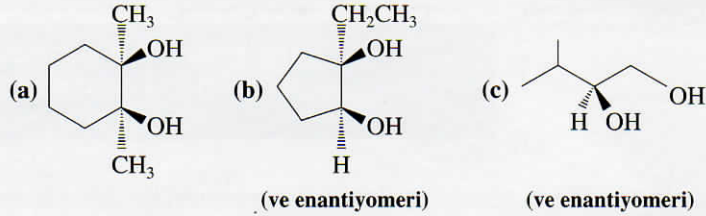
Bu tepkimelerin meydana geliş şekli **sin hidroksilleme** türündedir. Siklopentenin (bazı içerisinde) soğuk seyreltik potasyum permanganat veya osmiyum tetraoksit (ardından NaHSO_3 veya Na_2SO_3 ile etkileştirilir) ile tepkimesinde bu durum kolaylıkla görülebilir. Her iki durumda da ürün *cis*-1,2-siklopentandiol'dür. (*cis*-1,2-Siklopentandiol bir mezo bileşiğidir.)



Sin hidroksillemede kullanılan iki reaktiften osmiyum tetraoksit daha yüksek verimlidir. Bununla birlikte, osmiyum tetraoksit oldukça zehirlidir ve çok pahalıdır. Bu nedenle geliştirilen yöntemler OsO_4 'ün bir ortak yükseltgeyiciyle birlikte katalizör olarak kullanılmasına imkan verir.* Potasyum permanganat çok güçlü bir yükseltgeyici maddedir ve Altbölüm 8.11'de göreceğimiz gibi, *glikolün daha ileri yükseltgenmesine kolaylıkla neden olabilir*. Tepkimeyi yalnız hidroksillemeyle sınırlamak çoğunlukla zordur, fakat genellikle soğuk, seyreltik ve bazik potasyum permanganat çözeltilerinin kullanılması denir. Öyle olmasına rağmen, ürünlerin verimi bazen çok düşüktür.

* Osmiyum tetraoksit ve kiral ligandlar kullanarak 1,2-diol oluşumu için bir enantiyoseçimli katalitik işlem açıklanmıştır. (Bkz. Corey, E. J.; Noe, M. C., ve arkadaşları, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 319–329 ve Nelson, D. W.; Sharpless, K. B., ve arkadaşları, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1840–1858.)

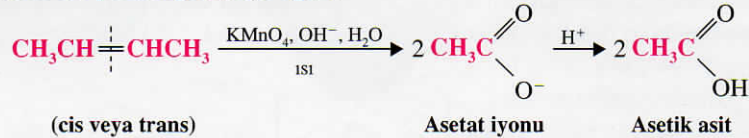
Problem 8.15 ➤ Bir alkenen başlayarak aşağıdakilerden her birinin sentezini tasarlayınız:



Problem 8.16 ➤ Aşağıdaki olayları açıklayınız: (a) (Z)-2-Bütenin piridin içerisindeki OsO_4 ve sonra NaHSO_3 ile etkileştirilmesi optikçe aktif olmayan ve enantiyomerlerine yarılmayan bir diol verir. (b) (E)-2-Bütenin OsO_4 ve sonra NaHSO_3 ile etkileştirilmesi optikçe aktif olmayan fakat enantiyomerlerine yarılabilen bir diol verir.

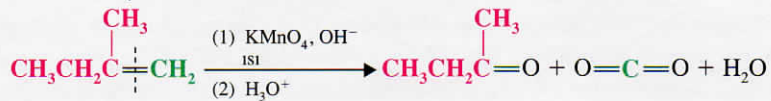
8.11 ALKENLERİN YÜKSELTGEMELİ BÖLÜNMESİ

Monosüstitüe karbon atomlu alkenler sıcak bazik permanganat çözeltileriyle yükseltgenerek karboksilik asitlerin tuzlarına bölünürler. Bu tepkimeyi, *cis*- veya *trans*-2-bütenin her ikisinin de yükseltgenerek iki mol asetat iyonuna bölünmesiyle gösterebiliriz. Bu tepkimede ara ürün bir glikol olabilir ve bu da karbon-karbon bağının bölünmesiyle daha ileri bir yükseltgenmeye uğrar.



Yükseltgenme tamamlandıktan sonra karışımın asitlendirilmesi 2-bütenin her bir molü başına iki mol asetik asit oluşturur.

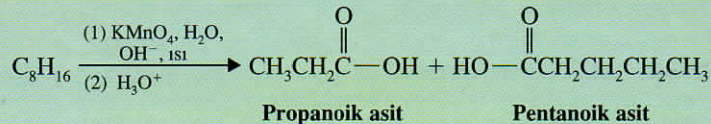
Herhangi bir 1-alken molekülünde, uçtaki CH_2 grubu, sıcak permanganat çözeltisiyle tamamen karbondioksit ve suya yükseltgenir. Bir ikili bağdaki disüstitüe bir karbon atomu, bir ketonun $\text{C}=\text{O}$ grubuna dönüşür (Altbölüm 2.10).



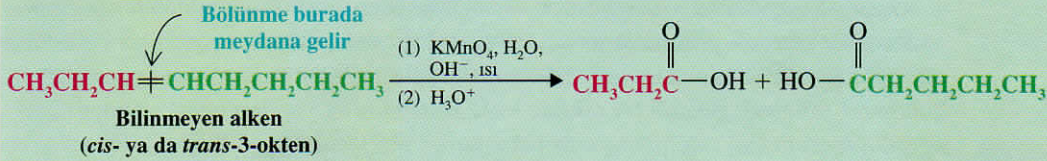
Alkenlerin yükseltgemeli bölünmesi, bir alken zinciri veya halkasındaki ikili bağın yerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Muhakemeye yönelik bu işlem, bizim geriye dönük sentetik analizde yaptığımız gibi, geriye doğru düşünmemizi gerektirir. Burada, üründen çıkarak, bu ürünleri verebilen reaktanta doğru geriye gitmemiz gerekir. Aşağıdaki örneklerle, bunun nasıl yapılabildiğini görebiliriz:

➤ Örnek Problem

C_8H_{16} kapalı formülüne sahip bilinmeyen bir alkenin sıcak bazik permanganat çözeltisiyle yükseltgendiğinde bir üç karbonlu karboksilik asit (propanoik asit) ve bir beş karbonlu karboksilik asit (pentanoik asit) verdiği bulunmuştur. Bu alkenin yapısı nasıldır?

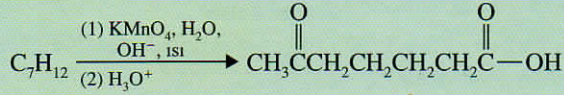


Cevap: Yükseltgemeli bölünme aşağıdaki gibi meydana gelmelidir ve bilinmeyen alken de *cis*- veya *trans*-3-okten olmalıdır.

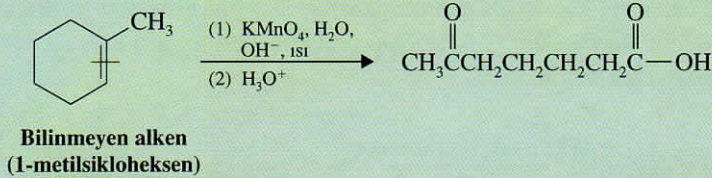


► Örnek Problem

C_7H_{12} kapalı formülüne sahip bilinmeyen bir alken, sıcak bazik KMnO_4 çözeltisiyle yükseltgendiğinde, asitlendirildikten sonra, yalnız aşağıdaki ürünü vermektedir:



Cevap: Ürün reaktantla aynı sayıda karbon atomu içerdiğinden, akla yatkın tek açıklama, reaktantın bir halkada bulunan bir ikili bağa sahip olduğudur. Bu ikili bağın yükseltgemeli bölünmesi halka açılmasına yol açar.

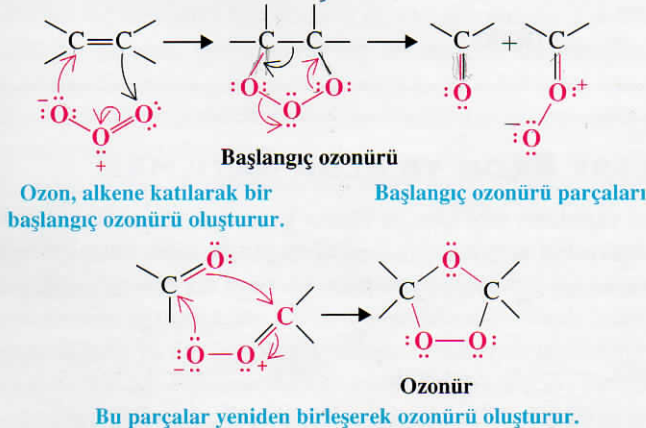


8.11A Alkenlerin Ozonlanması

Bir alkenin ikili bağının yerinin belirlenmesi için daha çok kullanılan bir yöntem ozon (O_3) kullanımını içerir. Ozon, alkenlerle şiddetlice tepkimeye girerek, *başlangıç ozonürleri* olarak adlandırılan kararsız bileşikler oluşturur ki bu moleküller de kendiliğinden (ve genellikle gürültülü bir biçimde) çevrilmeye uğrayarak **ozonürler** olarak bilinen bileşikler verirler.

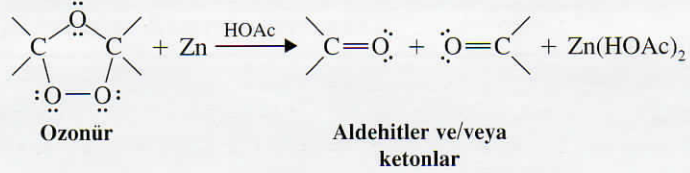
Tepkime için Bir Mekanizma

Bir Alkenden Ozonür Oluşumu

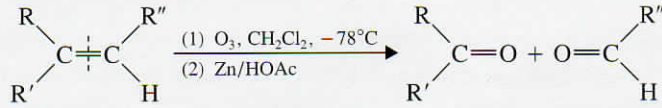


Bu çevrilme tepkimesinde, başlangıç ozonürün etkin parçalara ayrıştığı ve bu parçaların da yeniden birleşerek ozonürü oluşturduğu düşünülmektedir.

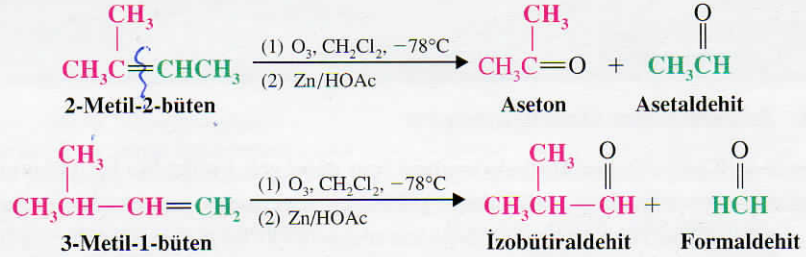
Ozonürler, kendiliklerinden, çok kararsız bileşiklerdir ve düşük molekül kütleli ozonürler çoğu kez çok şiddetli patlarlar. Bu özellikten dolayı, bunlar genellikle izole edilmezler, fakat çinko ve asetik asit (HOAc) ile etkileştirilerek doğrudan indirgenirler. Bu indirgeme ürünleri, güvenli bir şekilde izole edilebilen ve yapıları belirlenebilen karbonil bileşikleridir (ya aldehitler ya da ketonlardır, bkz. Altbölüm 2.10).



Ozonlama işlemini, karbon-karbon ikili bağının aşağıdaki şekilde parçalanması için çinko ve asetik asitle indirgeme izler.



İkili bağa bağlı bulunan bir —H'nin, permanganatla yükseltgemedi olduğu gibi —OH'ye yükseltgenmediğine dikkat ediniz. Aşağıdaki örnekleri, bu sürecin tamamının bir gösterimi olarak gözönüne alınız.



Problem 8.17 ➤ Ozon ve daha sonra çinko ve asetik asitle etkileştirildiğinde aşağıdaki ürünleri verebilecek olan alkenlerin yapılarını yazınız.

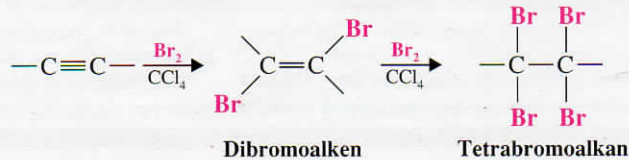
(a) CH_3COCH_3 ve $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$

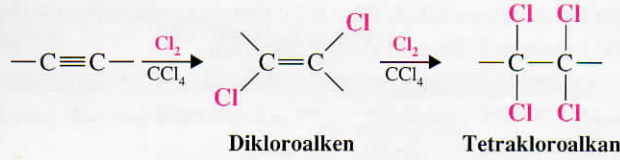
(b) Yalnız $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (bir mol alkenden 2 mol oluşur)

(c)  ve HCHO

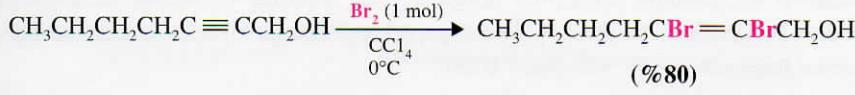
8.12 ALKİNLERE BROM VE KLOR KATILMASI

Alkinler de alkenlerin yaptıkları gibi klor ve broma karşı aynı tür tepkimeleri verirler: *Alkinler de katılma tepkimesi verirler.* Bununla birlikte, alkinlerle olan katılmalar, etkileştirdiğimiz halojenin mol sayısına bağlı olarak bir veya iki defa gerçekleşebilir.

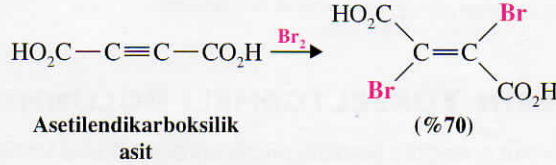




Bir dihaloalkenin elde edilmesi basitce bir eşdeğer mol halojenin katılmasıyla mümkündür.



Klor ve bromun alkinlere katılmasının çoğu anti katılmadır ve *trans*-dihaloalkenleri oluştururlar. Örneğin, bromun asetilendikarboksilik asite katılması, %70 verimle *trans*- izomer verir.

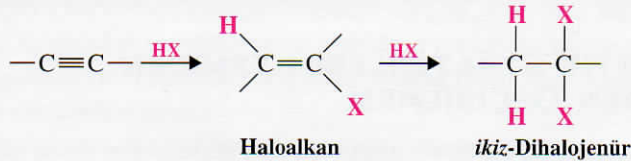


Alkenler, elektrofilik reaktiflerin (Br₂, Cl₂ veya HCl gibi) katılmalarına karşı alkinlerden daha etkindirler. Alkinler ile bu elektrofilik reaktiflerin aynılarının bir eşdeğer molü etkileştirildiğinde katılmayı "alken basamağında" durdurmak kolaydır. Bu durum mantıksız gibi görünmektedir, fakat öyle değildir. Bunu açıklayınız.

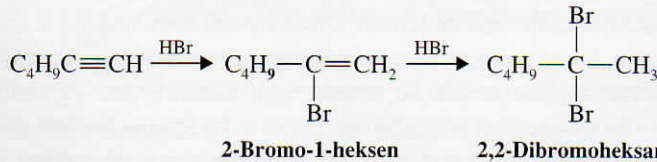
Problem 8.18

8.13 ALKİNLERE HİDROJEN HALOJENÜR KATILMASI

Alkinler, kullanılan hidrojen halojenürün bir veya iki eşdeğer mol olup olmadığına bağlı olarak hidrojen klorür ve hidrojen bromürle tepkime verirler ve haloalkenleri veya ikiz dihalojenürleri oluştururlar. **Her iki katılma da yer seçimlidir ve Markovnikov kuralını takip eder:**

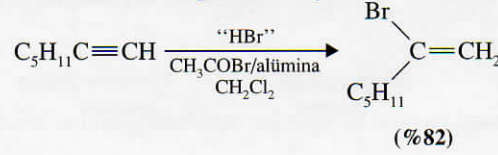


Hidrojen halojenürün hidrojen atomu, en fazla hidrojen atomu bulunduran karbon atomuna bağlanır. Örneğin, 1-heksin bir eşdeğer mol hidrojen bromürle yavaşça tepkimeye girerek 2-bromo-1-heksen ve iki eşdeğer mol hidrojen bromürle 2,2-dibromoheksan oluşturur.



Bir alkine HBr katılması, sulu hidrojen bromür yerine asetil bromür (CH₃COBr) ve alümina kullanılarak daha kolay gerçekleştirilebilir. Bir HBr kaynağı olarak davranan asetil bromür, alüminayla tepkimeye girerek HBr'yi oluşturur. Karışımda alüminanın

varlığı tepkimenin hızını artırır (Altbölüm 8.2). Örneğin, bu yöntem kullanılarak 1-heptin iyi bir verimle 2-bromo-1-heptine dönüştürülebilir.



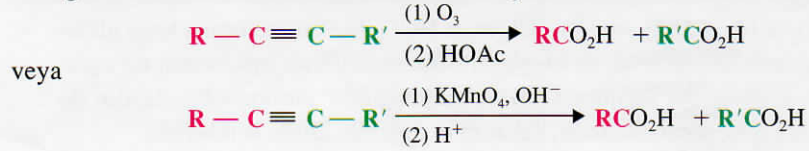
Tepkime karışımında peroksitler bulunduğunda hidrojen bromürün alkinlere katılması anti-Markovnikov katılması şeklinde gerçekleşir. Bu tepkimeler serbest radikal mekanizması üzerinde yürür (Altbölüm 10.9).



Alkinlere su katılması, ketonların sentezinde bir yöntem olarak, Altbölüm 16.5'te tartışılmıştır.

8.14 ALKİNLERİN YÜKSELTGEMELİ BÖLÜNMESİ

Alkinlerin, ozon veya bazik potasyum permanganatla etkileştirilmesi karbon-karbon üçlü bağının kırılmasına neden olur. Burada oluşan ürünler karboksilik asitlerdir:



Problem 8.19

➤ A ve B alkinleri, C_8H_{14} molekül formülüne sahiptir. Bileşik A veya B, bir metal katalizör varlığında aşırı hidrojenle etkileştirilirse oktan oluşur. Bir C bileşiğinin (C_8H_{12}) de benzer şekilde etkileştirilmesi C_8H_{16} formülüne sahip bir ürün verir. Alkin A'nın önce ozon ve daha sonra asetik asitle etkileştirilmesi tek bir ürün, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ oluşturur. Alkin C'nin de önce ozon ve daha sonra suyla etkileştirilmesi yine tek bir ürün, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ verir. B bileşiğinin İR spekturumunda $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 'de bir soğurması vardır. A, B ve C bileşikleri nelerdir?

8.15 SENTETİK STRATEJİLERİN YENİDEN GÖZDEN GEÇİRİLMESİ

Bir sentezin plânlanmasında, birbiriyle ilgisi olan dört durumu göz önüne almalıyız:

1. Karbon iskeletinin oluşturulması
2. Fonksiyonel gruplarının birbirine dönüştürülmesi
3. Konum kimyasının kontrolü
4. Stereokimyanın kontrolü

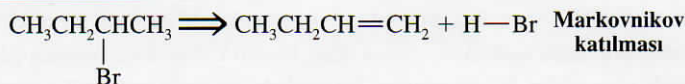
Daha önceki kısımlarda, sentetik stratejilerin ilk ikisi hakkında bazı deneyimler edinmişsiniz. Altbölüm 4.20'de, *geriye doğru sentetik analiz* düşüncesi ve bu tür düşüncenin alkan ve sikloalkanların karbon iskeletlerinin yapısına nasıl uygulandığıyla karşılaştınız. Altbölüm 6.15'te ise, *fonksiyonel grupların birbirine dönüşümlerinin* anlamını ve nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinin bu amaçla nasıl kullanıldığını öğrendiniz. Diğer altbölümlerde de belki farkına varmadan, karbon iskeletlerini kurmak ve fonksiyonel grupların birbirine dönüştürülmesini gerçekleştirmek için olan temel yöntemleri bilgilerinize eklemeye başladınız. Şu an, öğrendiğiniz tüm tepkimeler için, özellikle bunların sentezlere uygulamalarını not etmek üzere bir kart dosyası oluşturmaya başlamanın tam zamanıdır. Bu dosya, sizin **Organik Sentezler için Alet Takımınız** olacaktır.

Şimdi, bazı yeni örneklerle bakacağız ve sentezin bu dört aşamasının hepsini plânımıza nasıl ekleyeceğimizi göreceğiz.

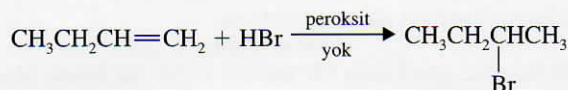
İki veya daha az karbon atomlu bileşiklerden çıkarak 2-bromobütanın sentezini tasarlamamızı isteyen bir problemi ele alın. Bu sentez, göreceğimiz gibi, karbon iskeletinin oluşturulmasını, fonksiyonel grupların birbirine dönüştürülmesini ve konum kimyasının kontrolünü içerir.

Geriye doğru düşünerek başlıyoruz. 2-Bromobütanı hazırlamanın bir yolu, 1-bütene hidrojen bromür katmaktır. Bu fonksiyonel grupların birbirine dönüşümünün konum kimyası Markovnikov katılması olmalıdır.

Geriye Doğru Sentetik Analiz



Sentez



Hatırlatma: Açık ok, hedeflenen molekülü başlangıç maddeleriyle ilişkilendiren geriye doğru sentez işlemini göstermek için kullanılan bir semboldür.

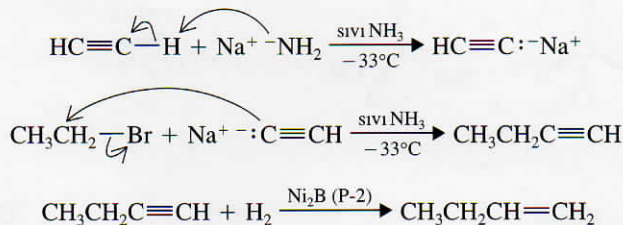
Hedeflenen molekül \Rightarrow öncü maddeler

Daha sonra, karbon iskeletini iki veya daha az karbon atomlu bileşiklerden yapmamız gerektiğini akılda tutarak, 1-bütenin sentezi için bir yol düşünmeyi deneriz.

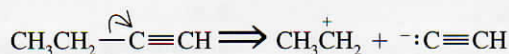
Geriye Doğru Sentetik Analiz



Sentez



Geriye doğru sentetik analize bir yaklaşım, geriye dönük sentetik bir adımı, bağlardan birinin “kopması” olarak düşünmektir (Altbölüm 4.20A).^{*} Örneğin, yukarıdaki sentezde önemli bir basamak, yeni bir karbon-karbon bağının oluştuğu basamaktır. Bu, geriye doğru sentetik olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



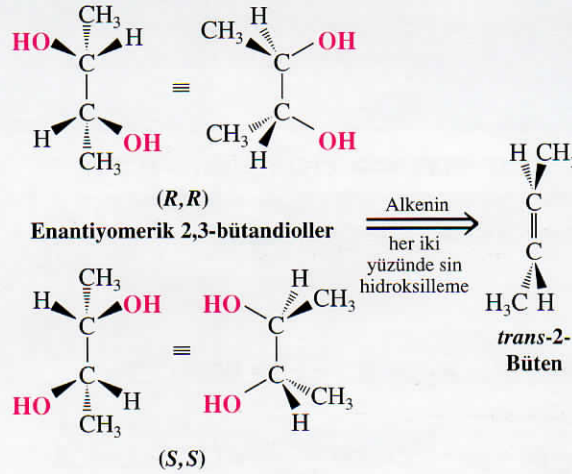
^{*} Bu yaklaşımın oldukça ayrıntılı bir uygulaması için aşağıda verilenleri okuyabilirsiniz: Warren S. *Organic Synthesis, The Disconnection Approach*; New York, 1982, ve Warren, S., *Workbook for Organic Synthesis. The Disconnection Approach*; Wiley; New York, 1982.

Bu ayrılmanın parçaları, bir etil katyonu ve bir etinür anyonudur. Bu parçalar, **eşler** olarak adlandırılır. Bu eşleri görmek, aşağıdaki sonuçlara ulaşmamıza yardımcı olur. "Teorik olarak, bir etil katyonuyla bir etinür anyonunu birleştirerek 1-bütün molekülünü sentezleyebiliriz." Bununla birlikte, karbokasyonların ve karbanyonların laboratuvar dolaplarımızda, şişelerde bulunmadığını da biliyoruz. İhtiyaç duyduğumuz şey, bu eşlerin **sentetik eşdeğerleridir**. Bir etinür iyonunun sentetik eşdeğeri sodyum etinürdür, çünkü sodyum etinür bir etinür iyonu (ve bir sodyum katyonu) içerir. Bir etil katyonun sentetik eşdeğeri ise etil bromürdür. Bunun doğruluğunu anlamak için aşağıdakiler gibi mantık yürütürüz: Eğer, etil bromür bir S_N1 tepkimesiyle etkileşseydi, bu tepkimede bir etil katyonu ve bir bromür iyonu oluşurdu. Bununla birlikte, etil bromürün, birincil halojenür olduğundan, S_N1 tepkimesiyle tepkimeye girmesinin mümkün olmadığını biliyoruz. Etil bromür, sodyum etinür gibi kuvvetli bir nükleofille S_N2 tepkimesi verir ve bu tepkimede oluşan ürün, bir etil katyonunun sodyum etinürle tepkimesinde elde edilen ürünle aynıdır. Bu nedenle, bu tepkimede etil bromür, bir etil katyonunun sentetik eşdeğeri olarak işlev görür.

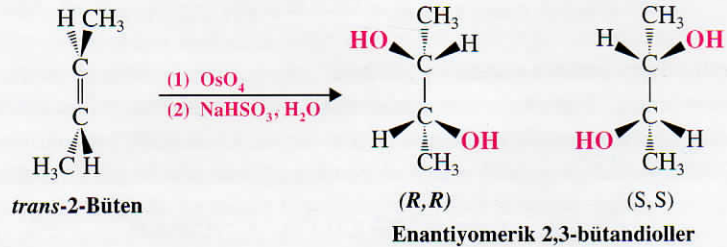
Stereokimyasal kontrol gerektiren bir sentezi diğer bir örnek olarak ele alalım: İki veya daha az karbon atomlu bileşiklerden, enantiyomerik 2,3-bütandiollerin, (2*R*,3*R*) 2,3-bütandiol ve (2*S*,3*S*)-2,3-bütandiolün sentezi.

Burada (Problem 8.16'yı hatırlayın), bu enantiyomerlere ulaşmada son basamağın *trans*-2-bütenin sin-hidroksillenmesi olduğunu görürüz.

Geriye Doğru Sentetik Analiz



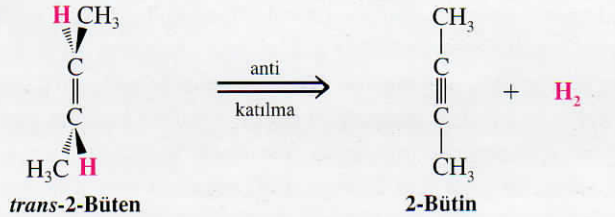
Sentez



Bu tepkime stereoözgüdür ve istenilen enantiyomerik 2,3-bütandiollerin bir rasemik yapısını oluşturur.

Daha sonra *trans*-2-bütenin sentezi; sıvı amonyak içerisinde metalik lityumla 2-bütenin etkileştirilmesiyle gerçekleştirilebilir. Bu tepkime yardımıyla hidrojenin anti katılması bize ihtiyaç duyduğumuz *trans* ürünü verir. Bu tepkime, **stereoseçimli tepkimenin** bir örneğidir. Bir stereoseçimli tepkime, reaktifin kiral olmasının gerekmediği (bir alkinin kullanıldığı durumdaki gibi), fakat tepkimede ürünün bir stereoizomerik şeklinin (veya mümkün olanların arasından stereoizomerlerin belirli bir alt serisinin) ya tek ya da baskın olarak oluştuğu tepkimedir. Stereoseçimli ve stereoözümlü tepkimeler arasındaki farka dikkat ediniz. Stereoözümlü bir tepkime, reaktantın belirli bir stereoizomerik şekli kullanıldığında, ürünün bir stereoizomerini tek olarak ya da baskın olarak oluşturan tepkimedir. (Bütün stereoözümlü tepkimeler stereoseçimlidir, fakat tersi genellikle doğru değildir.)

Geriye Doğru Sentetik Analiz



Sentez

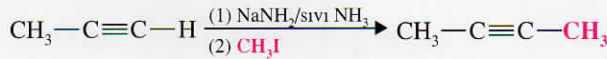


Son olarak, propinden, öncelikle propinin sodyum propinüre dönüştürülmesi ve ardından sodyum propinürün metil iyodürle alkillenmesiyle 2-bütini sentezleyebiliriz.

Geriye Doğru Sentetik Analiz



Sentez



Son olarak, etinden propini sentezleyebiliriz:

Geriye Doğru Sentetik Analiz



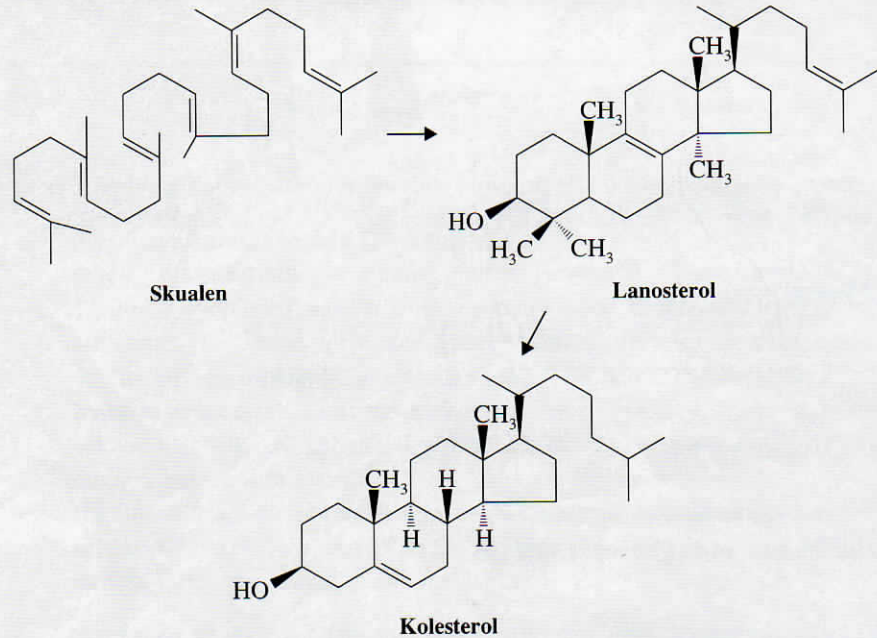
Sentez



Kolesterolün Biyosentezi: Doğadaki Mükemmel ve Bildik Tepkimeler

Kolesterol; kortizon, estradiol ve testosteronun biyokimyasal başlangıç maddesidir. Gerçekte kolesterol, vücuttaki steroid hormonlarının tamamının ve safra asitlerinin kaynağıdır (Altbölüm 23.4). Kolesterolün biyosentezi, biyokimyada bilinen bir çok güzel ve ilgi çekici metabolik dönüşümün bazılarını içerir. Bu sentez, enzimlerin sentetik üstünlüğünün ilk örneğidir ve organik kimya çalışmaları sırasında gözden kaçırılmaması gereken bir biyokimyasal başarıdır.

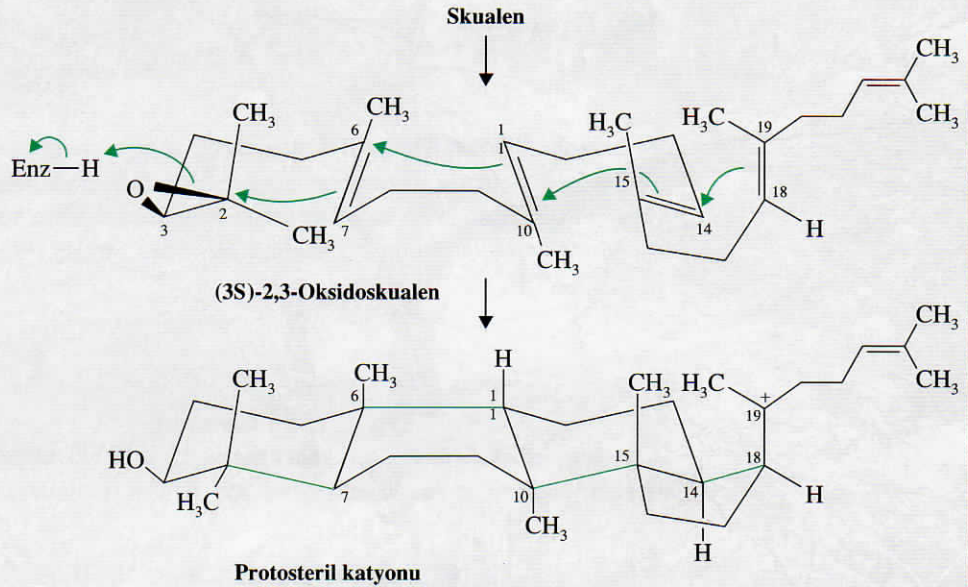
Bizim çalışmalarımız, kolesterolün son halkalı olmayan başlangıç maddesi olan skualen noktasında kolesterolün biyosentezine katılacaktır. Skualen, 30 karbona sahip doğrusal bir polialken zincirinden oluşmuştur. Skualenden elde edilen ilk halkalı başlangıç maddesi lanosteroldür ve bir dizi olağanüstü enzim katalizli katılma tepkimesi ve dört birleşik halka ve yedi stereomerkez oluşturan çevrilmelerle oluşur. Teorik olarak, lanosterolün iskeletine sahip bir yapı için 27(veya 128) stereoizomer mümkündür, fakat bu enzimatik tepkime yalnızca tek bir stereoizomer oluşturur. Bu tepkimeleri şimdi ayrıntılı olarak inceleyeceğiz. Burada kapsanan moleküller karmaşık olsalar da, organik kimya çalışmalarınızda henüz öğrendiğiniz şeyler arasında olduklarından, onların biyosentezlerinin arkasında, kolayca farkedilebilen kimyasal ilkeleri bulacaksınız.



Skualenin Polialken Halkalanmasıyla Lanosterol Oluşturulması

Skualenden lanosterole olan dönüşümlerin olağanüstü dizisi, skualenin 2,3-ikili bağının, (3S)-2,3-oksidoskualeni [2,3-epoksit de denir (bir epoksit, üç üyeli halkalı bir eterdir, bkz. Altbölüm 11.18)] oluşturmak üzere enzimatik yükseltgenmesiyle başlar. Bu

noktada, alkene, üç boyutlu olarak düşünüldüğünde sandalye –kayık– sandalye konformasyonu olarak adlandırılan konformasyonel şekiller üzerinden ilerleyen bir seri katılma tepkimesi başlar (aşağıdaki şemaya bakınız). (3S)-2,3-oksidoskualenin, skualen oksidosiklazla protonlanması oksijene formal bir pozitif yük kazandırır ve onu iyi bir ayrılan grup haline dönüştürür. Bu protonlanmış epoksit, üçüncül karbondan (C_2) elektron eksikliğine neden olur (bir üçüncül karbokatyona benzeterек) ve C_2 , skualen zincirindeki C_6 ve C_7 arasındaki ikili bağa bir elektrofil olarak etkiyerek bir katılma tepkimesi verir. Bu alken, epoksitin üçüncül karbonuna atak yaptığından C_6 'da diğer bir üçüncül karbokasyon oluşmaya başlar. Bu da sonraki ikili bağ tarafından atağa uğrar ve aşağıda gösterilen eksosiklik üçüncül karbokatyona sonuçlanıncaya kadar buna benzer şekilde iki ilave alken katılması daha (aşağıya bakınız) olur. Bu ara ürün, protosteril katyonu olarak adlandırılır.



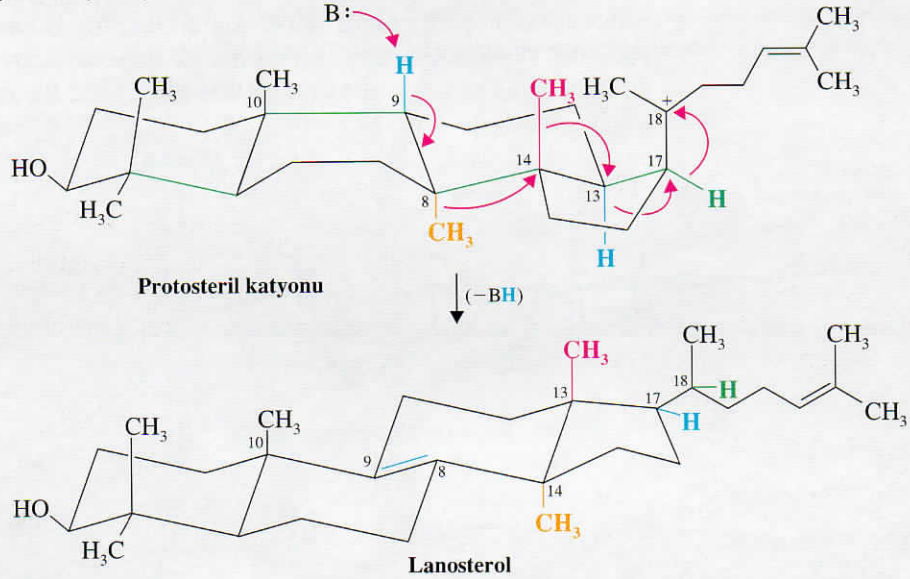
Çalışma Problemi

➤ Alkene olan katılmaların tümü, lanosterolün oluşumuna yol açan halka kapanması tepkimesi hariç, özellik olarak, genellikle Markovnikov kuralına göre yürüdü. 2,3-Oksidoskualenin halka kapanması sırasında hangi alken katılması basamağı bir anti Markovnikov katılması şeklinde meydana gelir? (Alkeni ve 2,3-oksidoskualen zinciri boyunca numaralarına göre, elektrofilik karbonları belirleyiniz.) Eğer bir Markovnikov katılması yerine anti-Markovnikov katılması meydana gelseydi 2,3-oksidoskualenin halka kapanmasından, protosteril katyonu yerine hangi halka yapısı oluşurdu? Konformasyonel yapıları veya basit bağ–çizgi formülü kullanarak yapısını gösteriniz.

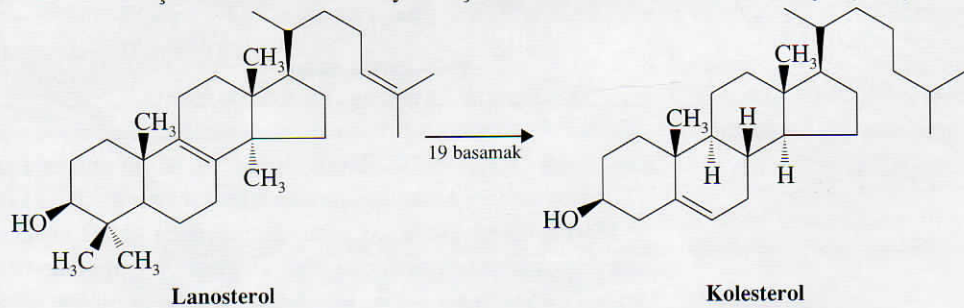
1,2-Metanür ve 1,2-Hidrür Çevrilmelerinin Bir Serisini İçeren Bir Ayrılma Tepkimesi

Lanosterol biyosentezinin sonraki safhası (hâlâ skualen oksidosiklazın kontrolü altında) ilk kısım kadar çarpıcıdır ve yine kimyasal mantığın ilkeleriyle olan uyumunu

sürdürmektedir. Burada kapsanan dönüşümler, bir seri göçme (karbokasyon çevrilmele-ri) ve bunu izleyen bir alken oluşturmak üzere bir proton ayrılmasıdır. Bu işlemler, C17'de pozitif yük oluşumuna yol açan, C17'den C18'e (stereoitler için olan standart numaralar kullanılarak, bkz. Altbölüm 23.4) 1,2-hidrür göçüyle başlar. C17'de pozitif yükün oluşumu, C13'ten C17'ye diğer bir hidrür göçüyle birlikte C14'ten C13'e ve C8'den C14'e metanür göçmelerini kolaylaştırır. Sonuçta, C9'dan bir protonun enzimatik ayrılması, skualen oksidoksiklaz tepkimesinin kararlı ürünü olan lanosterolün oluşumuna yol açan C8–C9 ikili bağını oluşturur.



Kolesterol oluşumunda geri kalan basamaklar, 19 yükseltgenme indirgenme basamağı üzerinden üç karbon atomunun kaybını içerir, fakat biz onları burada tartışmayacağız.



Bu mükemmel dönüşümler, doğada organik kimyanın güzelliğini göstermektedir. Görebileceğiniz gibi, biyosentetik tepkimeler, klasik organik kimyada öğrendiğiniz tepkime yollarıyla ve aynı temel ilkelere göre meydana gelir. Biyokimyada, asit–baz tepkimeleri, nükleofiller, elektrofiller, ayrılan gruplar ve çevrilmeler vb. vardır. Altbölüm 6.15'te "Biyolojik Metillemenin Kimyası" başlığı altında biyolojik aminleri ve *S*-adenosilmetiyonini içeren biyosentetik nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinin bir örneğini gördük. Burada kolesterolün biyosentezinde, karbokasyonların, elektrofillerin, alkenlerin katılma tepkimelerinin ve iskelette meydana gelen çevrilmelerin doğadaki kullanımlarını gördük. Bu işlemlerin tamamı, son zamanlarda öğrendiğiniz tepkimelerin benzerleridir.

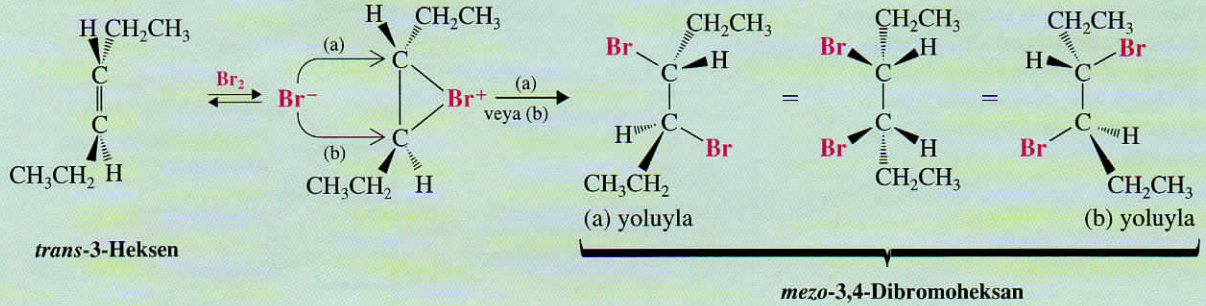
► Örnek Problem

Çok Basamaklı Bir Stereoözü Sentezin Açıklanması

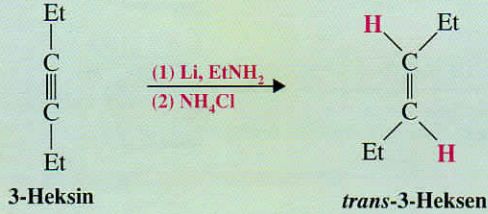
İki veya daha az karbonlu bileşiklerden başlayarak, *mezo*-3,4-dibromoheksanın bir stereoözü sentezini tasarlayınız.

Cevap:

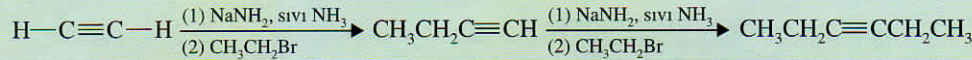
Çözüme, üründen geriye doğru giderek başlarız. Bir alkene brom katılması, stereoözü olarak antidir. Bundan dolayı, *trans*-3-heksene brom katılması, *mezo*-3,4-dibromheksanı verecektir:



3-Hekseni, stereoseçimli bir yolla, 3-heksini sıvı amonyak içerisinde lityumla indirgeyerek elde edebiliriz (Altbölüm 7.15B). Katılma yine antidir.



3-Heksin, asetilen ve etilbromürden, baz olarak sodyum amit kullanılarak ard arda yapılan alkilemelerle elde edilebilir.



(3*R*,4*R*)- ve (3*S*,4*S*)-Dibromoheksenin bir rasemik şeklini sentezlemek için örnek **Problem 8.20** problemde verilen işlemleri nasıl değiştirdiniz?

Anahtar Terimler ve Kavramlar

Elektrofil

Katılma tepkisi

Markovnikov kuralı

Anti Markovnikov katılması

Yer seçimli tepkime

Su katılması

Bromonyum iyonu

Altbölüm 8.1

Altbölümler 8.1-8.9, 8.12, 8.13

Altbölümler 8.2, 8.13

Altbölümler 8.2D, 8.13

Altbölümler 8.2C, 8.13

Altbölüm 8.5

Altbölüm 8.6A

Stereoözü tepkime

Stereoseçimli tepkime

Halohidrin

Karbenler

sin-Hidroksilleme

Ozonlama

Yükseltgemeli bölünme

Altbölüm 8.7A

Altbölüm 8.15

Altbölüm 8.8

Altbölüm 8.9

Altbölüm 8.10A

Altbölümler 8.11A, 8.14

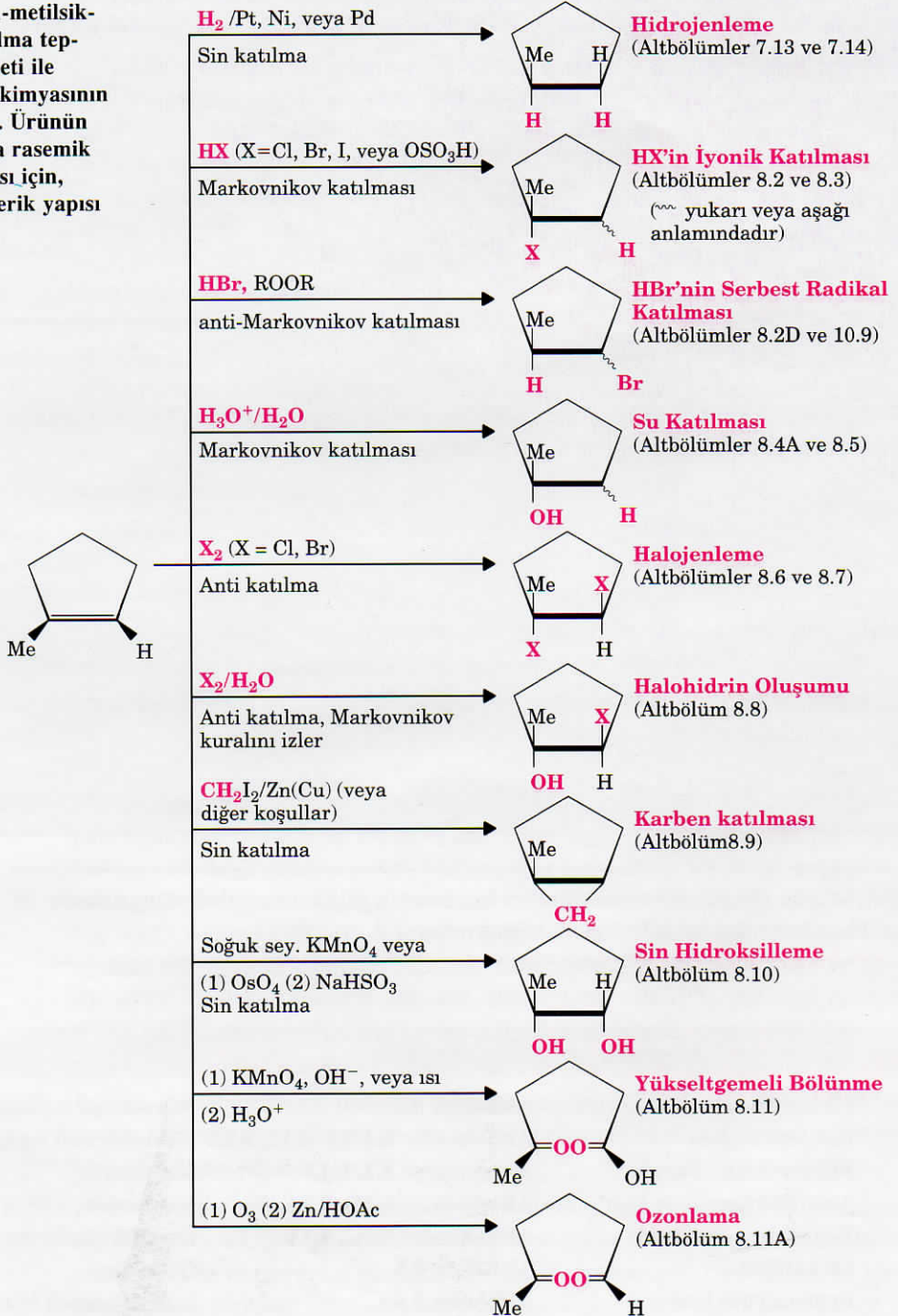
Altbölümler 8.11, 8.14

Anahtar Tepkimelerin Özeti

Alkenlerin Katılma Tepkimelerinin Özeti

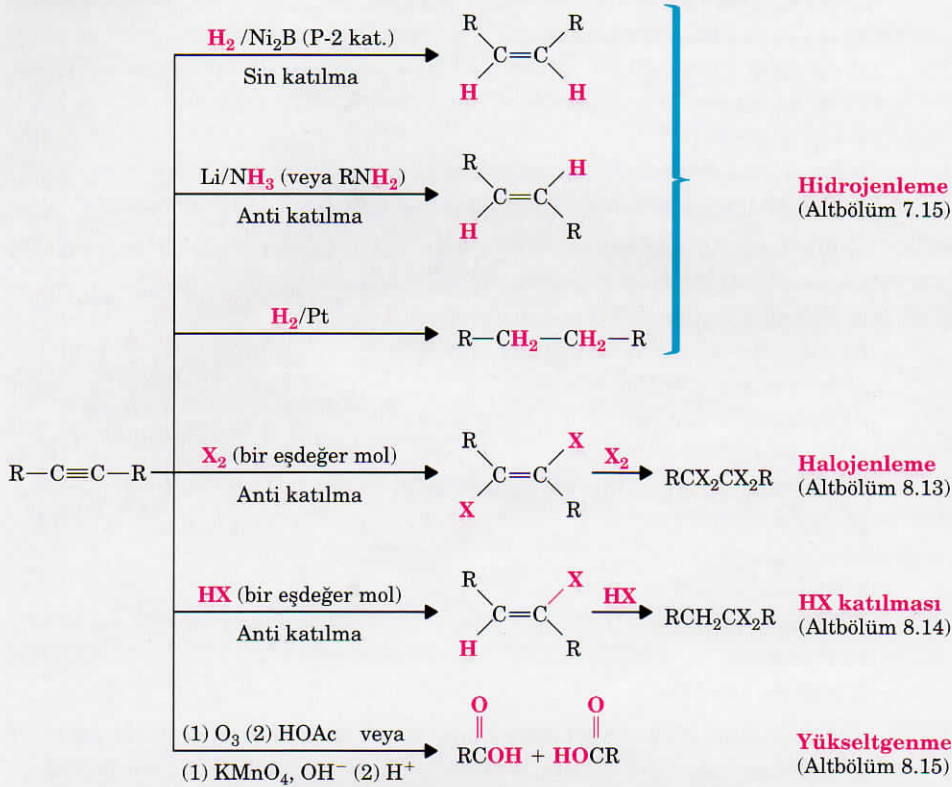
Alkenlerin, öğrendiğimiz katılma tepkimelerinin stereokimyası ve yer özgüllüğü (uygun olduğu yerde) aşağıdaki şekilde özetlenmiştir. Burada başlangıç alkeni olarak 1-metilsiklopenten kullanılmıştır.

Bir organik substrat olarak 1-metilsiklopenten türü alkenlerin katılma tepkimelerinin bir özeti. \sim işareti ile gösterilen bağ, grubun stereokimyasının belirsiz olduğu anlamındadır. Ürünün kiral olduğu tüm durumlarda rasemik şekiller oluşsa bile, kısa olması için, ürünün yalnız bir enantiyomerik yapısı gösterilmiştir.



Alkinlerin Katılma Tepkimelerinin Özeti

Alkinlerin katılma tepkimeleri aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.



Alkinlerin katılma tepkimelerinin bir özeti.

8.21 1-Büten aşağıdaki reaktiflerin her biriyle tepkimeye girdiğinde oluşan ürünün yapı formüllerini yazınız:

- | | |
|--|--|
| (a) HI | (h) CCl_4 içerisinde Br_2 , sonra aseton içerisinde KI |
| (b) H_2, Pt | (i) H_2O içerisinde Br_2 |
| (c) Sey. H_2SO_4 , ılık | (j) Alümina varlığında HCl |
| (d) Soğuk derişik H_2SO_4 | (k) Soğuk derişik $KMnO_4, OH^-$ |
| (e) Soğuk derişik H_2SO_4 ,
sonra H_2O ve ısı | (l) O_3 , sonra Zn, HOAc |
| (f) Alümina varlığında HBr | (m) OsO_4 , sonra $NaHSO_3/H_2O$ |
| (g) CCl_4 içerisinde Br_2 | (n) $KMnO_4, OH^-$, ısı, sonra H_3O^+ |

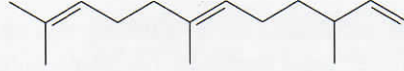
8.22 1-Büten yerine siklohekseni kullanarak problem 8.21'i tekrarlayınız.

EK PROBLEMLER

* Yıldızla işaretlenmiş problemler "çözülmesi daha zor olan problemler"dir.

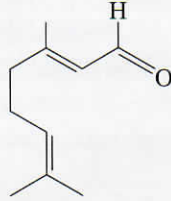
- 8.23** 1-Bütünin aşağıdakilerin her biriyle olan tepkimesinden oluşmasını beklediğiniz ürünlerin yapısını yazınız.
- (a) Bir eşdeğer mol Br_2
 - (b) Alümina varlığında bir eşdeğer mol HBr
 - (c) Alümina varlığında iki eşdeğer mol HBr
 - (d) H_2 (aşırı)/Pt
 - (e) H_2 , Ni_2B (P-2)
 - (f) Sıvı NH_3 içerisinde NaNH_2 , sonra CH_3I
 - (g) Sıvı NH_3 içerisinde NaNH_2 , sonra $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$
- 8.24** 2-Bütünin aşağıdakilerden her biriyle olan tepkimesinden (eğer tepkime verirse) oluşmasını beklediğiniz ürünlerin yapısını yazınız.
- (a) Alümina varlığında bir eşdeğer mol HBr
 - (b) Alümina varlığında iki eşdeğer mol HBr
 - (c) Bir eşdeğer mol Br_2
 - (d) İki eşdeğer mol Br_2
 - (e) H_2 , Ni_2B (P-2)
 - (f) Alümina varlığında bir eşdeğer mol HCl
 - (g) Li/sıvı NH_3
 - (h) H_2 (aşırı)/Pt
 - (i) İki eşdeğer mol H_2 , Pt
 - (j) KMnO_4 , OH^- , sonra H_3O^+
 - (k) O_3 , HOAc
 - (l) NaNH_2 , sıvı NH_3
- 8.25** 1-Bütünin, aşağıdakilerin her birinden nasıl sentezlenebileceğini gösteriniz.
- (a) 1-Büten
 - (b) 1-Klorobütan
 - (c) 1-Kloro-1-büten
 - (d) 1,1-Diklorobütan
 - (e) Etil ve etil bromür
- 8.26** 2-Metilpropenden (izobütilen) başlayarak ve diğer gerekli reaktifleri kullanarak aşağıdakilerin her biri için bir sentez tasarlayınız.
- (a) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
 - (b) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$
 - (c) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$
 - (d) $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$
 - (e) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$
- 8.27** Mum ağacının mumunda bulunan güzel kokulu bir bileşik olan mirsen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ kapalı formülüne sahiptir ve hiç üçlü bağ içermediği bilinmektedir. (a) Mirsenin hidrojen eksikliği indeksi nedir? Mirsen, aşırı hidrojen ve bir platin katalizörle etkileştiğinde formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ olan bir A bileşiğine dönüşmektedir. (b) Mirsen kaç halka içermektedir? (c) Kaç tane ikili bağ vardır? A bileşiğinin 2,6-dimetiloktan olduğu belirlenmiştir. Mirsenin ozonlanması ve ardından çinko ve asetik asitle etkileştirilmesiyle iki mol formaldehit (HCHO), bir mol aseton (CH_3COCH_3) ve formülü $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ olan üçüncü bir B bileşiği oluşur. (d) Mirsenin yapı formülü nedir? (e) B bileşiğinin yapı formülü nedir?
- 8.28** Propen, etanol içerisinde hidrojen klorürle etkileştirildiğinde tepkimenin ürünlerinden biri etil izopropil eterdir. Bu bileşiğin oluşumuna ilişkin, kabul edilebilir bir mekanizma yazınız.
- 8.29** 2-Metilpropen, propen ve eten birbirinden ayrı tepkimelerle aynı koşullar altında, yani aynı derişim ve sıcaklıkta HI ile tepkimeye sokulduğunda, 2-metilpropenin en hızlı ve eterin ise en yavaş etkileştiği saptanmıştır. Bu bağlı hızlar için bir açıklama yapınız.

- 8.30** Farnesen (aşağıda) elmaların kabuğundaki mum benzeyen örtü maddesinde bulunan bir maddedir. Farnesen, bir platin katalizör varlığında aşırı hidrojenle tepkimeye sokulduğunda oluşan bileşiğin yapısını ve IUPAC adını belirtiniz.



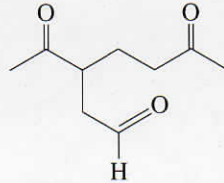
Farnesen

- 8.31** Limonotu yağının bir bileşeni olan geranial önce ozon, sonra çinko ve suyla etkileştirildiğinde oluşan bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.



Geranial

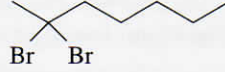
- 8.32** Limonen, portakal ve limon yağında bulunan bir bileşiktir. Limonen, aşırı hidrojen ve bir platin katalizörle etkileştirildiğinde tepkimenin ürünü 1-izopropil-4-metilsikloheksandır. Limonen önce ozon sonra çinko ve suyla etkileştirildiğinde, tepkimenin ürünleri HCHO ve aşağıdaki bileşiktir. Limonenin yapı formülünü yazınız.



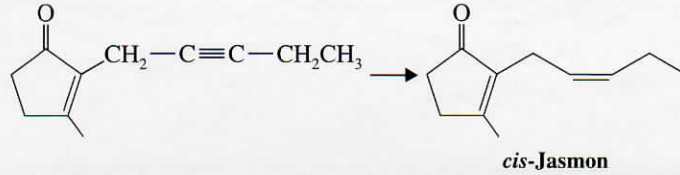
- 8.33** 2,2-Difenil-1-etanol sulu HI ile etkileştirildiğinde tepkimenin ana ürünü 1-iyodo-1,1-difeniletandır. Bu bileşiğin durumu için olası bir mekanizma öneriniz.
- 8.34** 3,3-Dimetil-2-bütanol derişik HI ile etkileştirildiğinde bir çevrilme meydana gelir. Bu tepkimeden hangi alkil iyodürün oluşacağını umuyorsunuz? (Bu tepkimenin mekanizmasını gösteriniz.)
- 8.35** Feromonlar (Altbölüm 4.16), hayvanlar (özellikle böcekler) tarafından salgılanan maddelerdir ve aynı türlerin diğer üyelerinde özel bir davranış tepkisi oluştururlar. Feromonlar çok düşük derişimlerde bile etkilidirler ve sekse çekici, uyarıcı maddeler ile "bir araya toplayıcı" maddeler içerirler. Meyva kurdunun sekse çekici feromonunun molekül formülü $C_{13}H_{24}O$ 'dur. Bu feromon, katalitik hidrojenlemeye iki eşdeğer mol hidrojen soğurur ve 3-etil-7-metil-1-dekanole dönüşür. Bu bileşik, önce ozon ardından da çinko ve suyla etkileştirildiğinde, $CH_3CH_2CH_2COCH_3$, $CH_3CH_2COCH_2CH_2CHO$ ve $OHCCH_2OH$ oluşturur. (a) İki li bağların stereokimyasını ihmal ederek, bu feromon için genel bir yapı yazınız. (b) İki li bağların (elde edilen diğer kanıtlardan), (2Z,6E) olduğu bilinmektedir. Meyva kurdunun seks çekicisi için bir stereokimyasal formül yazınız.

8.36 Yaygın olarak bulunan karasineğin (*Musca domestica*) seks çekicisi muskalur olarak adlandırılan bir bileşiktir. Muskulurun yapısı, (Z) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 'tür. Etin ve diğer gerekli reaktiflerle başlayarak muskalur için mümkün olabilecek bir sentez tasarlayınız.

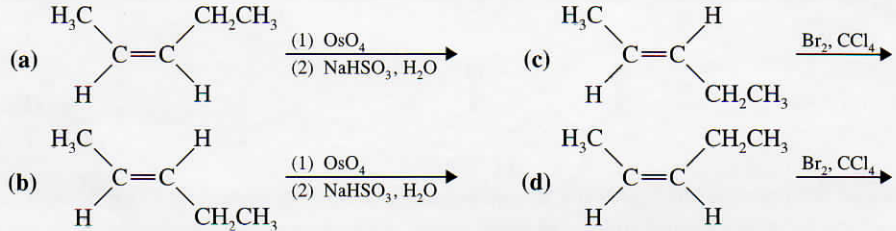
***8.37** Organik reaktifler olarak (çözücüler hariç) yalnızca etin ve 1-bromopentandan çıkarak ve gerekli olabilecek diğer inorganik bileşikler kullanarak aşağıda gösterilen bileşik için bir sentez tasarlayınız.



8.38 Aşağıda gösterilen tepkime, önemli bir parfüm bileşeni olan *cis*-jasmonun sentezinde son basamaktır. Bu son basamağı gerçekleştirmek için hangi reaktifleri seçerdiniz?



8.39 Aşağıdaki tepkimelerin her birinden beklediğiniz ürünlerin tümü için stereokimyasal formüllerini yazınız (Modeller yararlı olabilir).



8.40 Problem 8.39'a cevap olarak verilen her bir değişik bileşik için (*R-S*) tanımlarını belirtiniz.

8.41 Sikloheksen, bir sulu sodyum klorür çözeltisi içerisinde bromla tepkimeye sokulduğunda ürünler, *trans*-1,2-dibromosikloheksan, *trans*-2-bromosikloheksanol ve *trans*-1-bromo-2-klorosikloheksandır. Bu son ürünün oluşumunu açıklayan uygun bir mekanizma yazınız.

8.42 Aşağıdaki bileşik çiftlerinin üyelerini birbirinden ayırt etmekte kullanabileceğiniz IR spektrumlarındaki özellikleri öneriniz.

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| (a) Pentan ve 1-pentin | (f) 1-Penten ve 1-pentanol |
| (b) Pentan ve 1-penten | (g) Pentan ve 1-pentanol |
| (c) 1-Penten ve 1-pentin | (h) 1-Bromo-2-penten ve 1-bromopentan |
| (d) Pentan ve 1-bromopentan | (i) 1-Pentanol ve 2-penten-1-ol |
| (e) 2-Pentin ve 1-pentin | |

8.43 Tetrakloroetenin ikili bağının, brom/karbon tetraklorür içerisindeki doymamışlık, testi belirgin değildir. Bu davranış için mantıklı bir açıklama yapınız.

***8.44** A, B ve C bileşiklerinin tümü C_6H_{10} formülüne sahiptir. Üç bileşiğin hepsi soğuk derişik sülfirik asit içerisinde çözünür ve CCl_4 içerisinde bromun rengini hız-

la giderir. **A** bileşiği, IR spektrumunda yaklaşık 3300 cm^{-1} 'de bir soğurmaya sahiptir, fakat **B** ve **C** bileşiklerinin orada bir soğurması yoktur. **A** ve **B** bileşiklerinin her ikisi de, bir platin katalizörü varlığında aşırı hidrojenle etkileştirildiğinde heksan verirler. Bu koşullar altında, (**C**) bileşiği yalnızca bir eşdeğer mol hidrojen soğurur ve C_6H_{12} formülüne sahip bir bileşik verir. **A** bileşiği sıcakta bazik potasyum permanganat ile yükseltgendikten sonra oluşan çözelti asitlendirildiğinde izole edilen tek ürün, $\text{CH}_3(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{H}$ 'dir. (**B**) bileşiğinin benzer yükseltgenmesi yalnız $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ verirken **C** bileşiğinin benzer şekilde etkileştirilmesi ise yalnız $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ verir. **A**, **B**, ve **C** bileşiklerinin yapıları nasıldır?

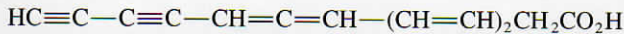
- 8.45** Risinoleik asit, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ yapısına sahip hintyağından izole edilen bir bileşiktir. (a) Bu yapının kaç tane stereoizomeri mümkündür? (b) Bu yapıları yazınız.
- 8.46** $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ genel formülüne sahip iki dikarboksilik asit vardır. Bu karboksilik asitlerden biri maleik asit, diğeri ise fumarik asit olarak adlandırılır. Kekulé, 1880 yılında, soğuk seyreltik KMnO_4 ile etkileştirildiğinde maleik asitin *mezo*-tartarik asit, fumarik asitin ise (\pm) -tartarik asit verdiğini bulmuştur. Bu bilgilerin maleik asit ve fumarik asitin stereokimyasal formüllerini yazmada nasıl kullanıldığını gösteriniz.
- 8.47** Maleik asit ve fumarik asite brom katılmasının stereokimyasal sonuçlarını tahmin etmek için bir önceki probleme verdiğiniz cevabı kullanınız. (a) Hangi dikarboksilik asit brom katarak bir *mezo* bileşiği verir? (b) Hangisi bir rasemik yapı oluşturur?
- 8.48** Optikçe aktif bir bileşik olan **A** (bu bileşiğin dekstrorotatori olduğunu varsayınız) $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Br}$ molekül formülüne sahiptir. **A** bileşiği, peroksitsiz ortamda hidrojen bromür ile tepkime vererek $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_2$ molekül formülüne sahip **B** ve **C** izomerik ürünlerini verir. **B** bileşiği optikçe aktif, **C** ise optikçe aktif değildir. **B**'nin bir mol potasyum *ter*-bütoksit ile etkileştirilmesiyle $(+)$ -**A** oluşur. **C** bir mol potasyum *ter*-bütoksit ile etkileştirilirse **D** (C_7H_{10}) oluşur. Bir mol (**D**), önce ozon ile ardından çinko ve asetik asit ile etkileştirilirse 2 mol formaldehit ve 1 mol 1,3-siklopentandion oluşur.



1,3-Siklopentandion

A, **B**, **C** ve **D** için stereokimyasal formülleri öneriniz ve bu dönüşümlerin içerdiği tepkimeleri yazınız.

- 8.49** Kikomisın olarak adlandırılan doğal olarak bulunan bir antibiyotik, aşağıdaki formüle sahiptir. Mikomisın, optikçe aktiftir. Mikomisinin enantiyomerik şekillerini yazarak bunu açıklayınız.



Mikomisın

- 8.50** Optikçe aktif bir bileşik olan **D**, C_6H_{10} formülüne sahiptir ve IR spektumunda yaklaşık 3300 cm^{-1} 'de bir pik verir. **D**, katalitik hidrojenleme ile **E** (C_6H_{14})'yi oluşturur. **E** bileşiği optikçe aktif değildir ve yarılamaz. **D** ve **E** bileşiklerinin yapılarını öneriniz.

- 8.51** (a) Alkenlere brom katılması mekanizmasının benzerini uygulayarak **A**, **B** ve **C**'nin muhtemel üç boyutlu yapılarını çiziniz.

Siklopentenin bromla tepkimesi **A**'yı verir.

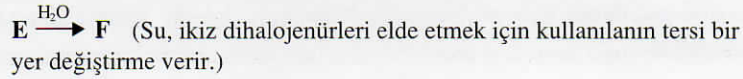
A'nın sulu NaOH (1 eşdeğer, soğuk) ile tepkimesi **B**'yi, C_5H_8O verir (3590-3650 cm^{-1} 'de infared soğurması yoktur). (Bir ipucu için skulenin halkalanmasındaki tartışmaya bakınız.)

B'nin katalitik miktarda kuvvetli bir asit içeren metanol içerisinde ısıtılması, 3590-3650 cm^{-1} 'de infrared soğurması yapan **C**'yi, $C_6H_{12}O_2$, verir.

(b) **C** bileşiği için tahmin ettiğiniz yapılarıdaki stereomerkezlerin *R* ve *S* konfigürasyonlarını belirleyiniz. Bu bileşik, tek bir stereoizomer olarak mı yoksa bir rasemat olarak mı oluşur.

(c) **C**'nin stereokimyası hakkındaki tahminlerinizi deneysel olarak nasıl doğrularsınız?

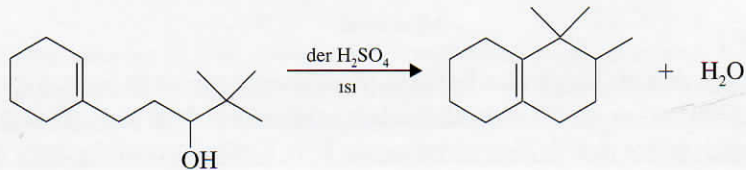
- *8.52** Trietilamin, $(C_2H_5)_3N$, tüm aminlerde olduğu gibi ortaklaşmamış bir elektron çiftine sahip azot atomu bulundurulur. Diklorokarben molekülü de ortaklaşmamış bir elektron çiftine sahiptir. Bunların her ikisi de aşağıdaki gibi gösterilebilir. **D**, **E** ve **F** bileşiklerinin yapılarını çiziniz.



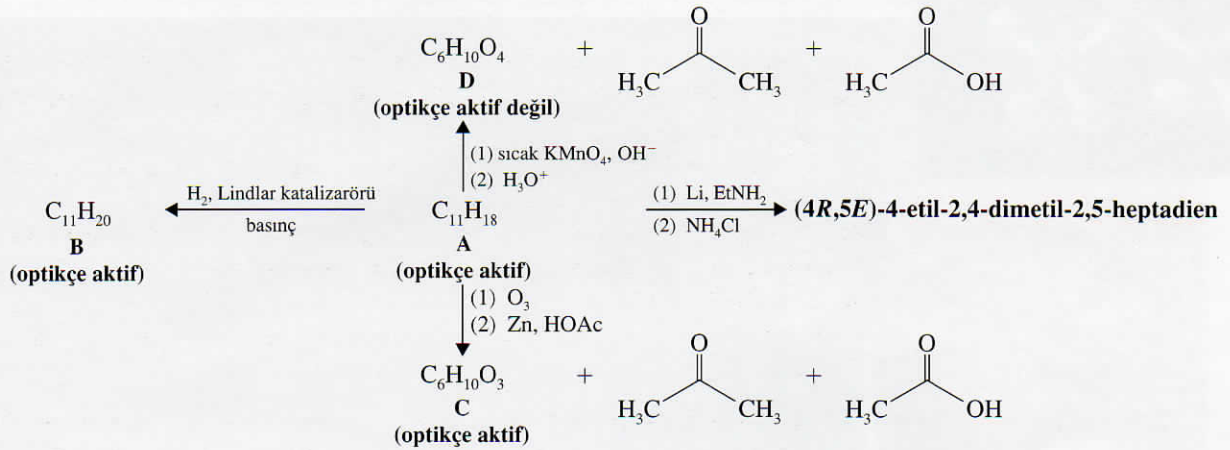
- (a) Etin, 1-kloro-2-sikloheksiletan, bromometan ve gerekli olabilecek diğer reaktiflerden çıkarak, (3*S*,4*R*)-3,4-dibromo-1-sikloheksilpentanı (ve, rasemik bir karışım oluşacağından onun enantiyomerini) sentezleyiniz. (Etini, 1-kloro-2-sikloheksiletanı ve bromometanı karbon atomlarının tek kaynağı olarak kullanınız.) Probleme, geriye doğru sentetik bir analizi göstererek başlayınız. İşlemdede, hedeflenen molekülün hangi atomlarının başlangıç maddelerinin hangi atomlarından geleceğine karar veriniz. Ayrıca, son ürünün istenilen stereokimyasal şekline ulaşmak için kullanabileceğiniz tepkimelerin stereoözümlüğünün nasıl olduğunu hafızanızda tutunuz.

(b) Bu sentezde niçin ürünlerin rasemik bir karışımının oluştuğunu açıklayınız.

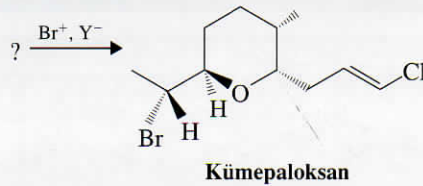
(c) (3*R*,4*R*) ve (3*S*,4*S*) izomerlerinin bir rasemik karışımını elde etmek için bu sentezi nasıl değiştirdiniz?
- Aşağıdaki dönüşümler için mantıklı ve ayrıntılı bir mekanizma yazınız.

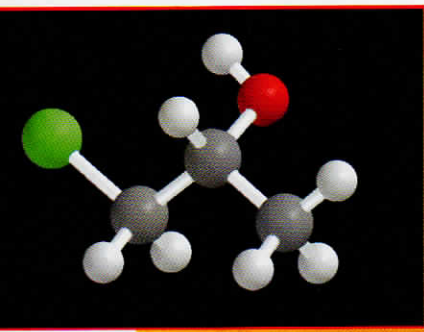


3. A-D bileşiklerinin yapılarını açıklayınız. Uygun olduğu yerde, stereokimyayı gösteren yapıları çiziniz.



4. Guam kabarcık salyangozu (*Haminoea cymbalum*), bir yırtıcı etobur tarafından rahatsız edildiği zaman kümepaloksan adında bir kimyasal uyarı maddesi (aşağıda gösterilmektedir) salgılar. Kümepaloksan benzeri bromoeterlerin biyosentezinin, bir "Br⁺" reaktifinin enzimatik ara ürünü üzerinden meydana geldiği düşünülmektedir. Kümepaloksana ulaşmak için mümkün olan bir biyosentetik başlangıç maddesinin (*ipucu*: bir alken alkol) yapısını çiziniz, Br⁺ ve herhangi bir genel proton alıcısını, Y⁻, kullanarak başlangıç maddesinin kümepaloksana dönüştürülebileceği uygun ve ayrıntılı bir mekanizma yazınız.





Nükleer Manyetik Rezonans ve Kütle Spektrometri: Yapı Tayini İçin Kullanılan Aletler

Sıvı Helyum Termosu

Kimya ve tıpta kullanılan en önemli cihazların bazılarında, sıvı helyuma daldırılmış kuvvetli mıknatıslar kullanılır. Bu aletlerde kullanılan alan şiddeti yüksek mıknatıslar süper iletken mıknatıslardır ve bunların mıknatıs sargı bölümleri elektriği sıfır dirençle iletirler. Süper iletken mıknatısların kullanıldığı cihazlar, Fourier transform nükleer manyetik rezonans (FT NMR) spektrometreleri, kütle spektrometrelerinin belirli tipleri ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) makinalarıdır. Bu kitaptaki NMR spektrumları, süper iletken mıknatıslı bir FT NMR cihazından alınmıştır. Süper iletken mıknatıs bobinine bir kez elektrik uygulandığında ve devre kapatıldığında, teorik olarak bobin sarmalından sürekli olarak akım geçer. Süper iletkenliğin sürekli olarak korunabilmesi için mıknatıs bobinin sürekli olarak sıvı helyum ile soğutulması gerekir. Helyum 4,3 K'de (mutlak sıfır noktasının 4,3 derece üzerinde) kaynar. Eğer mıknatıs bobini, sıvı helyum

sıcaklığının üstünde bir değere ulaşırsa, bobin sarmalını oluşturan tellerde direnç ortaya çıkar ve teller ısınır. Bunun sonucunda helyum hızla buharlaşıp uzaklaşır ve manyetik alan yok olur.

Süper iletken mıknatıs bobininin sürekli olarak sıvı helyum banyosunda tutulabilmesi için, mıknatıs tümüyle bir Dewar kabının içerisine yerleştirilir (orijinal vakum ceketli bu kaba, onu bulan İskoç kimyası James Dewar'ın adı verilmiştir). Gerçekte Dewar kabı dev bir termostur. Bir süper iletken mıknatısta, Dewar kabının en iç bölümünde sıvı helyum bulunur ve bu bölüme süper iletken mıknatıs bobini yerleştirilmiştir. Bu iç bölümü çevreleyen sıvı azotla (kaynama noktası 77,4 K) dolu bir ikinci bölüm ve en dışta da bir vakum ceket bulunmaktadı. Elbette bildiğimiz termoslarda sıvı helyum ya da sıvı azot kullanılmaz. Onların işlevselliği vakum ceketinin sağladığı yalıtkanlığa dayanır. Öte yandan, süper iletken mıknatısların etkinliğinin sürekli olarak korunabilmesi için aletin, periyodik olarak, sıvı helyum ve sıvı azotla beslenmesi gerekir.

Araştırma amaçlı kullanılan pek çok Fourier transform NMR spektrometresinin süper iletken mıknatısı 14 tesla şiddetinde manyetik alana sahiptir (bu değer dünyanın manyetik alan şiddetinin yaklaşık 140.000 katıdır). FT NMR spektrometrelerinde, mıknatıs ne kadar büyükse alet o kadar iyi ve pahalıdır. Daha kuvvetli bir mıknatıs, daha fazla numune duyarlılığı ve daha az karmaşık sinyaller demektir. Kütle spektrometrelerinin pek çoğunda, elektromıknatıslar, kalıcı mıknatıslar ya da kuadropol adı verilen cihazlar kullanılır. Bununla beraber, ICR (iyon siklotron rezonans) kütle spektrometrelerinde süper iletken mıknatıslar kullanılır. İyon siklotron rezonans ilkeleri, ICR kütle spektrometresinin çok ileri derecede bir kütle ayrılmasını gerçekleştirebilmesini sağlar. NMR spektrometrelerinde geçerli olan ilkelerden hareketle geliştirilmiş olan manyetik rezonans görüntüleme cihazları, alan şiddeti 1–2 tesla (yaklaşık olarak, dünyanın manyetik alan şiddetinin 10.000 – 20.000 katı) olan süper iletken mıknatısların kullanıldığı tipik spektrometrelerdir. MRI cihazlarının iyi yönü, bunlarda numunenin (insan bedeni) sıcaklığı mutlak sıfır noktasının 4,3 derece yukarısında olan bir odaya konmak zorunda olmamasıdır. Aksine, numune yaklaşık oda sıcaklığında oldukça rahat bir ortamdadır. FT NMR spektrometrelerinde, cihazın manyetik alan bölgesindeki kısmı yaklaşık olarak oda sıcaklığına odaklanır (özel amaçlı NMR deneyleri için olanlar hariç).

9.1 GİRİŞ

Bir molekülün fiziksel özellikleri, etkinliği ve biyolojik etkinliği onun yapısı tarafından belirlenir. Bu kitabın tümünde, mekanizmanın anlaşılması, fiziksel özelliklerin tahmini ve etkinlikle ilgili bilgilerimizin düzenlenmesi için moleküler yapı temel olarak alınmıştır. Fakat moleküler yapı nasıl belirlenecektir? Bunun bir yolu, spektroskopik yöntemlerin kullanılmasıdır. Molekül yapısının belirlenmesinde, bağımsız sentezlemeyle doğrulama ya da bilinen maddelerle kıyaslama gibi başka yaklaşımlar da vardır. Ama genelde spektroskopik yöntemler en uygun olanlardır.

Spektroskopi, enerjinin maddeyle etkileşiminin incelenmesidir. Maddeye enerji uygulandığında, soğurulabilir, dışarıya verilebilir, kimyasal değişime yol açabilir ya da maddeden geçip gidebilir. Bu bölümde, enerjinin moleküllerle etkileşim sonuçlarının yorumlanması yoluyla, molekül yapısına ilişkin ayrıntılı bilginin nasıl elde edilebileceğini göreceğiz. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrometriyle ilgili incelemelerimizde, dikkatimizi kuvvetli bir manyetik alana yerleştirilmiş olan moleküllerin enerji soğurması üzerinde yoğunlaştıracğız. Kütle spektrometride (MS) ise, yüksek enerjili elekt-

9.1	Giriş
9.2	Elektromanyetik Spektrum
9.3	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.
9.4	Çekirdek Spini: Sinyalin Kaynağı.
9.5	Protonların Perdelenmesi ve Perdelenmemesi.
9.6	Kimyasal Kayma.
9.7	Kimyasal Kayması Eşdeğer ve Eşdeğer Olmayan Protonlar.
9.8	Sinyal Yarılması: Spin – Spin Eşleşmesi.
9.9	Proton NMR Spektremleri ve Hız İşlemleri.
9.10	Karbon-13 NMR Spektroskopisi.
9.11	İki Boyutlu (2D) NMR Teknikleri.
9.12	Kütle Spektrometriye Giriş.
9.13	Kütle Spektrometresi.
9.14	Kütle Spektrumu
9.15	Molekül Formüllerinin ve Molekül Kütlelerinin Belirlenmesi.
9.16	Parçalanma.
9.17	GC/MS Analizi.
9.18	Biyomoleküllerin Kütle Spektremleri.

ron demetiyle bombardıman edilen moleküllerden yararlanarak moleküler yapının nasıl incelendiğini göreceğiz. Bu iki teknik (NMR ve MS), organik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında çok kuvvetli bir kombinasyondur. Bu yöntemler infrared (İR) spektroskopisiyle (Alt bölüm 2.16) birlikte organik kimyacıların kullandığı spektroskopik aletlerin tipik bir takımını oluşturur. Daha sonra, çok kısa olarak, GC/MS cihazlarında, bir karışımdaki bileşenlerin her birine ilişkin kütle spektrometri verilerinin elde edilmesi için, gaz kromatografisi (GC) ile kütle spektrometresi bağlantısının nasıl kurulduğunu tartışacağız.

9.1 ELEKTROMANYETİK SPEKTRUM

Elektromanyetik ışınım bir enerji tipidir ve pek çok şeklinin ismi, yakından tanıdığımız terimlerden oluşur. Örneğin, tıpta kullanılan *X-ışınları*, görmeye kullandığımız *ışık*, güneş yanıklarına yol açan *ultraviyole (UV)* ışınları ve iletişimde kullanılan *radio* ve *radar* dalgaları aynı olgunun değişik şekilleridir. Yani bunların tümü elektromanyetik ışımalar.

Elektromanyetik ışınım, görünüşte birbiriyle çelişen iki özelliğe birden sahiptir. Yani hem dalga hem de parçacık karakterindedir. Elektromanyetik ışınım, elektrik ve manyetik alanlardan oluşan bir dalga olarak açıklanabildiği gibi, kuant veya foton adı verilen parçacıklardan ibaret olduğu şeklinde de açıklanabilir. Bir çok farklı deney, elektromanyetik ışınımın bu iki farklı yüzünü ortaya koymuştur. Ancak bu iki karakter aynı deneyde birlikte görünmez.

Bir dalga genelde **dalga boyu** (λ) ya da **frekans** (ν) terimleriyle tanımlanır. Basit bir dalga Şekil 9.1'de görülmektedir. Ardışık iki tepe (veya çukur) arasındaki mesafeye dalga boyu adı verilir. Dalganın yayıldığı uzayın belirli bir noktasından bir saniyede geçen dalga sayısına *frekans* denir ve saniyedeki titreşim sayısı ya da **hertz*** olarak ölçülür.

Tüm elektromanyetik ışınım, boşlukta aynı hızla yayılır. Işık hızı (c) adı verilen bu hızın değeri $2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 'dir ve dalga boyuyla frekansın çarpımına eşittir $c = \lambda\nu$. Elektromanyetik ışınımın dalga boyu, metre (m), milimetre ($1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$), mikrometre ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) ya da nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) olarak ifade edilir. [Daha önceleri mikrometre için *mikron* (μ) ve nanometre için de *milimikron* terimleri kullanılıyordu.]

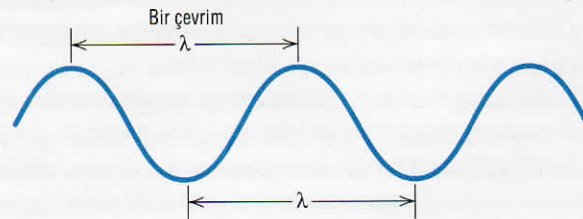
Bir elektromanyetik enerjinin bir kuantumunun enerjisi, frekansıyla doğrudan ilişkilidir.

$$E = h\nu$$

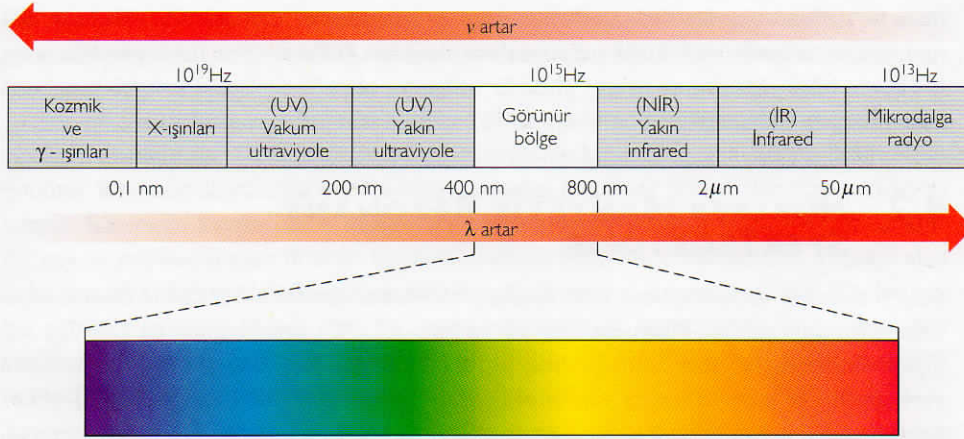
burada h = Plank sabiti $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

ν = frekans (Hz)

Şekil 9.1 Basit bir dalga ve dalga boyu



* Hertz terimi (Alman fizikçi H. R. Hertz'in anısına) Hz olarak kısaltılır, eski bir terim olan saniyedeki titreşim sayısı (*cps*) terimi yerine kullanılır. Elektromanyetik ışınımın frekansı, bazen, santimetredeki dalga sayısı anlamında *dalga sayısı* olarak da ifade edilir.



Şekil 9.2 Elektromanyetik spektrum

Bu, ışının frekansı ne kadar yüksekse, enerjisi de o kadar yüksek olduğu anlamına gelir. Örneğin X-ışınları, görünür ışığa kıyasla çok daha fazla enerjiye sahiptir, çünkü X-ışınlarının frekansı 10^{19} Hz düzeyinde olmasına karşılık, görünür ışığın frekansı 10^{15} Hz düzeyindedir.

$\nu = c/\lambda$ olduğundan, elektromanyetik ışınının enerjisi dalga boyuyla ters orantılıdır:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

burada, c = ışık hızı

Bu yüzden, kuantum başına, dalga boyu uzun olan elektromanyetik ışınının enerjisi, dalga boyu kısa olanlarınkinden daha düşüktür. X-ışınlarının dalga boyu 0,1 nm düzeyinde iken görünür ışığın dalga boyu 400 ile 750 nm arasındadır.

Görünür ışık konusunda bir şeyi de vurgulamak faydalı olacaktır. O da şudur: Renk olarak görüp algıladığımız şey, ışığın dalga boyu (ya da frekansı) ilişkili bir şeydir. Bizim kırmızı ışık adını verdiğimiz ışığın dalga boyu 750 nm ve mor ışık diye adlandırdığımız ışığın dalga boyu ise yaklaşık 400 nm'dir. Görünür spektrumun (gök kuşağı) öteki bütün renkleri, bu iki dalga boyunun arasında yer alır.

Elektromanyetik spektrumun farklı bölgeleri Şekil 9.2'de verilmiştir. X-ışınlarından mikrodalga ve radyo dalgalarına kadar elektromanyetik spektrumunun hemen hemen tüm bölümleri atom ve moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Elektromanyetik spektrumun içinde çalıştığımız bölgelerine bağlı olarak, teknikler farklı olsa da, temel ilkelerde bir uyum ve birlik vardır.

İkinci bölümde, kovalent bağların gerilme ve eğilme titreşimlerinin incelenmesinde ve buna dayanarak molekülde hangi fonksiyonel grupların olduğunun belirlenmesinde elektromanyetik spektrumun infrared bölgesinin nasıl kullanılabileceğini görmüştük. Bu bölümde ise, önce karbon ve hidrojen atomlarının manyetik alanda radyo frekans enerjisini soğurmalarına dayanan ve bu yolla bu atomların moleküler çevreleri hakkında bilgi sağlayan bir spektroskopi şekli olan nükleer manyetik rezonansla ilgileneceğiz. Daha sonra da, kütle spektrometriyi tartışacağız. Kütle spektrometri, kütleleri belirlene-

* Elektromanyetik ışınının enerjisiyle dalga boyu (nm cinsinden) arasındaki ilişkiyi gösteren formül aşağıda verilmiştir:

$$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = \frac{1,20 \times 10^{-9} \text{ kJ mol}^{-1}}{\text{dalga boyu (nm)}}$$

bilen ve orijinal yapıyla ilişkilendirilen iyon ve parçaları oluşturmak için, elektron demetinin bir organik molekülle çarpışmasına dayanır. Bölüm 13'te ise moleküler yapı hakkında bilgi elde etmek üzere, görünür bölge ve ultraviyole spektroskopisinin nasıl kullanıldığını göreceğiz.

9.2 NÜKLEER MANYETİK REZONANS SPEKTROSTOPİSİ

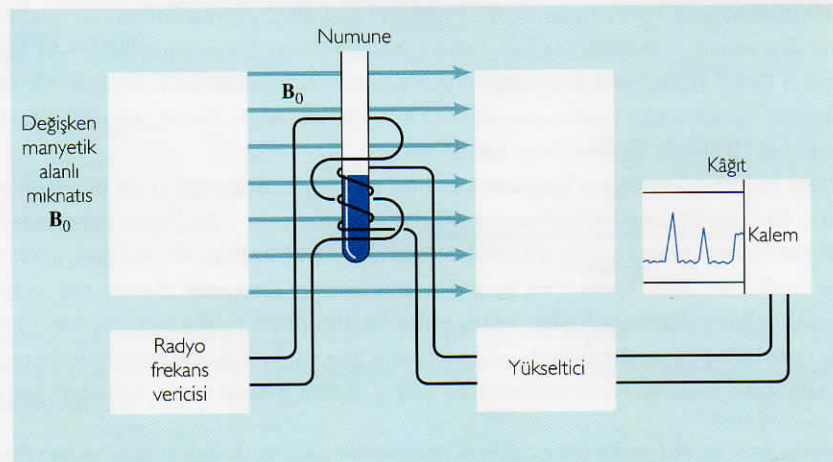
Belirli element ve izotopların çekirdekleri, bir eksen etrafında dönmekte olan mıknatıslar gibi davranırlar. Hidrojen (^1H) ve karbon-13 (^{13}C) çekirdekleri bu özelliğe sahiptir. ^1H veya ^{13}C atomlarını içeren bir molekül çok kuvvetli bir manyetik alana yerleştirilir ve aynı zamanda elektromanyetik enerji ile ısınlırsa bileşikteki çekirdekler enerji soğurabilir. Bu olaya manyetik rezonans* adı verilir. Bu enerji soğurulması kuantlaşmıştır ve moleküller için karakteristik spektrumlar oluşturur, manyetik alan kuvveti ve elektromanyetik ışının frekansı uygun değerlerde olmadıkça soğurma gerçekleşmez.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrometreleri, kimyacıların, ^1H veya ^{13}C çekirdeği ya da Altbölüm 9.4'te tartışacağımız başka element çekirdeklerinin yardımıyla, söz konusu enerji soğurmalarını ölçme imkanı verir. Bu cihazlarda çok kuvvetli mıknatıslar kullanılır ve numuneler, radyo frekans (rf) bölgesindeki elektromanyetik ışıma ile ısınlır. Bugün organik kimyacılar, tasarımları farklı iki tip NMR spektrometresi kullanılmaktadır: Taramalı [veya sürekli dalga (CW)] ve Fourier transform (FT) spektrometreleri.

9.3A Sürekli Dalga (CW) NMR Spektrometreleri

Nükleer manyetik rezonans spektrometreleri, numune sabit frekansta bir elektromanyetik enerjiyle ısınlırken, manyetik alan şiddeti sürekli olarak değiştirilecek şekilde tasarımlanabilir (Şekil 9.3). Manyetik alan şiddeti uygun değere ulaştığında, bileşikteki çekirdekler enerji soğururlar ve rezonans gerçekleşir. Bu soğurma, numuneyi kuşatan alıcı bobininde zayıf bir elektrik akımına yol açar. Cihaz, oluşan bu elektrik akımını kuvvetlendirerek, frekans (Hz) birimleri cinsinden ayarlanmış özel kağıtlar üzerine bir sinyal (bir pik veya pikler serisi) olarak kaydeder. Sonuç bir NMR spektrumudur.

Şekil 9.3 Bir sürekli dalga (CW) NMR spektrometresi diyagramı.



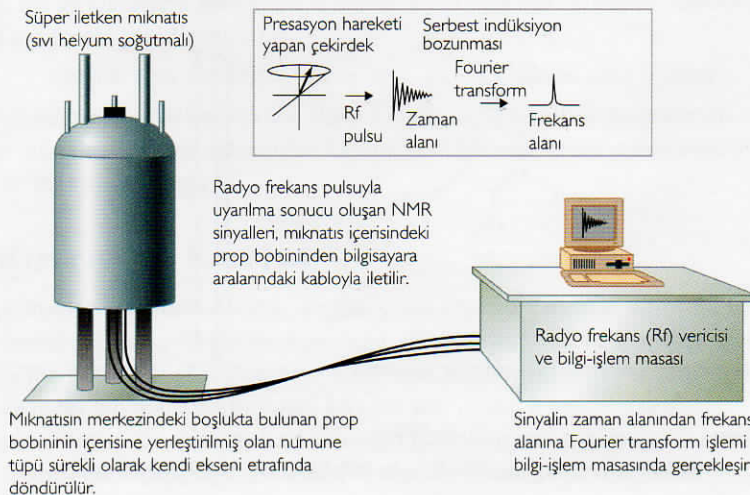
* Manyetik rezonans, daha önceki bölümlerde tartıştığımız kimsayal yapılara ilişkin rezonans teorisinden tüümüyle farklı bir olaydır.

9.3B Fourier Transform (FT) NMR Spektrometreleri

Mevcut gelişmiş NMR spektrometrelerinde, öncekilere göre, alan şiddeti çok daha yüksek olan süper iletken mıknatıslar kullanılır. Bu cihazlarda, Fourier Transform olarak bilinen bir matematiksel hesaplama yöntemiyle sinyalleri değerlendiren bir bilgisayar da bulunur. Uygulamada cihaz çok sayıda veriyi inceleyip değerlendirir ve düzensiz elektronik gürültüleri eler. Böylece gerçek NMR sinyalleri kuvvetlenir. Fourier transformasyon cihazları (Şekil 9.4), CW NMR cihazlarına göre çok daha yüksek bir ayırma gücü ve duyarlılığa sahiptir. CW spektrometrelerinde numune, değeri sabit bir radyo frekansla ısıtılırken manyetik alan kademeli olarak artırılıyor ve her protonun tek tek uyarılması sağlanıyordu. FT cihazlarında ise, numune kısa bir radyo frekans ısıtım pulsu ile ısıtılır ($\sim 10^{-5}$ s) ve CW cihazlarındakinin aksine bütün çekirdekler aynı anda uyarılır. Sürekli dalga (CW) ya da alan tarama yöntemiyle ve pulsyla uyarı yöntemi yoluyla elde edilen veriler birbirinden farklıdır. Bu farklardan biri spektrum kaydetme zamanıyla ilgilidir. Sürekli dalga (alan tarama) yöntemiyle bir spektrumun kaydı, 2–5 dakika sürmesine rağmen puls yönteminde bu süre 5 s kadar kısa bir süredir. Bir başka fark da spektrumun özelliğiyle ilgilidir. Sürekli dalga yönteminde spektrum, doğrudan, frekansın (Hz) bir fonksiyonu olarak kaydedilirken puls yönteminde, bulgular zamanın bir fonksiyonu olarak toplanır. Numuneye puls gönderildikten sonra, propta eşzamanlı olarak belirlenen piklerin tümü hakkındaki bilgileri içeren bir tek sinyal elde edilir. Bu sinyal daha sonra, piklerin her biri tek tek teşhis edilmeden önce, bir bilgisayar ile frekansın fonksiyonu şekline dönüştürülmelidir.

Sinyalin zaman alanından frekans alanına Fourier transform (FT) adı verilen bu dönüşümü bilgisayar tarafından gerçekleştirilir. Bu işlemin matematiksel yönü bizi ilgilendirmiyor ancak, alınan verilerin farklı noktalarda depolandığını yani *sayısallaştırıldığını* ifade edebiliriz. Puls yöntemiyle çalışan NMR cihazlarında, numune bir rf pulsu ile uyarıldıktan sonra sinyal, NMR cihazının probunda bir gerilim değeri olarak belirlenir. Yükseltme işleminde bu sinyal, noktasal bir veri şekline dönüştürülerek bilgisayarın belleğinde saklanır. Kuvvetli bir sinyal oluşturmaya yetecek miktarda veri sağlanıncaya kadar, bu işlem tekrarlanır ve elde edilen veriler Fourier yöntemiyle frekans spektrumuna dönüştürülür.

NMR spektroskopisiyle ilgili çalışmalarımıza, hidrojen çekirdeğinden kaynaklanan spektrumun temel özelliklerini kısaca inceleyerek başlayacağız. Bu spektrumlar, sık sık *proton manyetik rezonans (PMR) spektrumları* ya da ^1H NMR spektrumları olarak adlandırılırlar. NMR Spektroskopisiyle ilgili tartışmalarımızı *CW cihazlarına ilişkin terminoloji içinde* gerçekleştireceğiz. Çünkü, çalışmaları, rf değerinin sabit tutularak, manyetik alanın kademeli olarak değiştirilmesine dayanan bu aletlerle ilgili açıklamalar daha basittir. Oysa FT cihazlarında veri sağlanması, bir bakıma, manyetik alan sabit tutulup rf değerinin de-



Şekil 9.4 Bir Fourier transform nükleer manyetik rezonans spektrometresinin diyagramı



NMR Spektrumunu Yorumlama Aletleri.

ğiştirildiği bir yöntemle sağlanır ve bu cihazlara ilişkin terimlerle yapılan tartışmaların öncekiyle eşdeğer ama çok daha karmaşık olması kaçınılmazdır.

Şu ana kadar konuya kısaca göz atmış olduk. Bundan sonra, NMR spektroskopisiyle ilgili kimyasal kayma, pik alanı (integrasyon), sinyal yarılmaları ve diğer özellikleri ayrıntılı biçimde inceleyeceğiz.

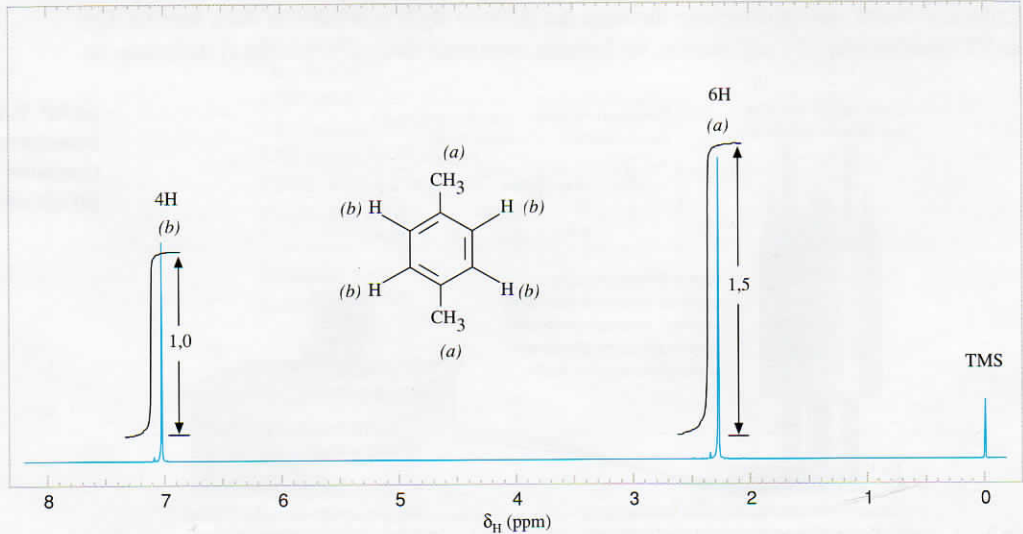
9.3C Kimyasal Kayma. Bir NMR Spektrumunda Piklerin Yerleri

Hidrojen çekirdeği, elektronlarından arındırılmış ve diğer çekirdeklerden tümüyle yalıtılmış olsaydı, hidrojen çekirdeklerinin (protonlar) tamamı verilen bir elektromanyetik ışınım frekansı için, aynı manyetik alan kuvvetinde enerji soğururdu. Ama çok şükür ki bileşiklerdeki hidrojen çekirdeklerinin durumu böyle değildir. Verilen bir moleküldeki hidrojen çekirdeklerinin etrafında elektronlar bulunmaktadır ve bazı çekirdeklerin etrafındaki elektron yoğunluğu diğerlerine kıyasla daha fazladır. Bunun bir sonucu olarak bu çekirdekler (protonlar), enerji soğurmasını, *küçük de olsa farklı* manyetik alan şiddetlerinde gerçekleştirirler. Sonuçta, bu protonlara ilişkin sinyaller NMR spektrumunun farklı konumlarında ortaya çıkar. Bu durum, protonların farklı **kimyasal kayma** değerlerine sahip oldukları şeklinde ifade edilir. Soğurmanın olduğu gerçek manyetik alan şiddeti (kimyasal kayma) büyük ölçüde, her bir protonun manyetik çevresine bağlıdır. Bu manyetik çevre iki etkene bağlıdır. Bunlardan biri çekirdeğin etrafında dönmekte olan elektronların oluşturduğu manyetik alan, diğeri de komşu protonlardan (veya diğer çekirlerden) kaynaklanan manyetik alandır.

Şekil 9.5'te 1,4-dimetilbenzenin (*p*-ksilen de denilen bir bileşik) ^1H NMR spektrumu görülmektedir.

Kimyasal kayma değerleri, spektrumun alt tarafı boyunca olan bir delta (δ) ölçeğinde (milyonda bir birimiyle) ifade edilir. Daha sonra bu birim hakkında daha fazla bilgi verilecektir. Şimdilik, uygulanan dış manyetik alan şiddetinin soldan sağa doğru arttığını belirtmekle yetineceğiz. Kimyasal kayma değeri $\delta 7$ olan sinyal, kimyasal kayma değeri $\delta 2$ olan pikten daha düşük alanda ortaya çıkar. Spektrumun sol tarafında ortaya çıkan piklerin **düşük alanda**, sağ taraftakilerin ise **yüksek alanda** olduğu söylenir.

Şekil 9.5'te $\delta 0$ noktasında küçük bir pik görülmektedir. Bu pik, kimyasal kayma ölçeğinin ayarlanabilmesi için numuneye katılan tetrametilsilan (TMS) bileşiğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 9.5 1,4-Dimetilbenzenin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.

İşaret etmek istediğimiz ilk özellik, **bileşikteki farklı türdeki hidrojen atomlarının sayısı ile NMR spektrumundaki sinyal sayısı arasındaki ilişkidir.**

1,4-Dimetilbenzen, yapısındaki simetri nedeniyle sadece *iki* farklı tür hidrojen atomuna sahiptir ve NMR spektrumunda sadece *iki* sinyal vermektedir. 1,4-Dimetilbenzenin iki tür hidrojen atomundan biri, metil gruplarının hidrojen atomları, öteki ise benzen halkasındaki hidrojen atomlarıdır. 1,4-Dimetilbenzenin metil gruplarındaki altı hidrojen atomunun *tümü birbirinin eşdeğeridir* ve bunların çevresi, benzen halkasında bulunan ve birbirinin *eşdeğeri* olan dört hidrojen atomunun çevresinden farklıdır. Metil gruplarının altı hidrojen atomu δ 2,3'te, benzen halkasının dört hidrojen atomu ise δ 7,05'te sinyal vermektedir.

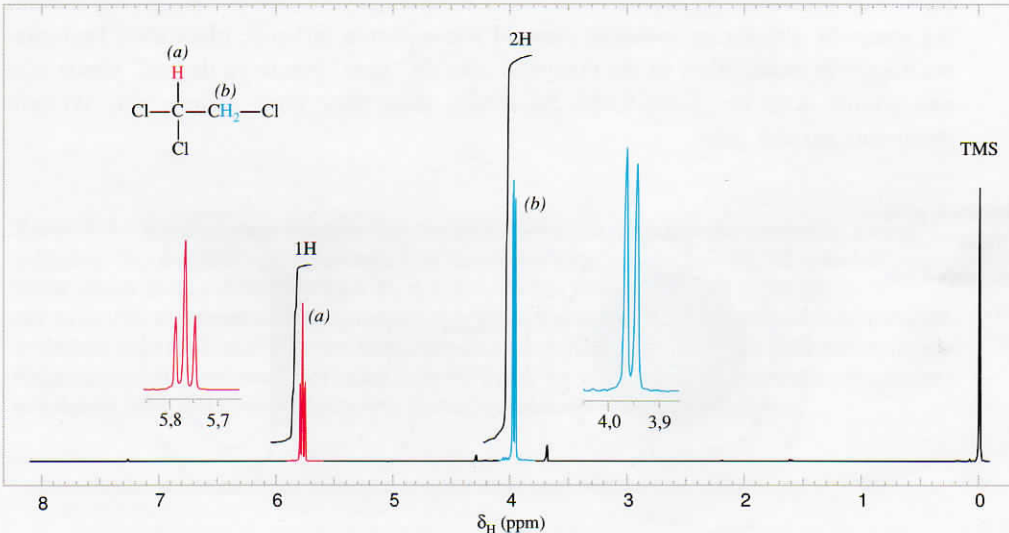
9.3D Pik Alanlarının İntegrasyonu ve İntegral Eğrisi

Bu bölümde, ikinci özellik olarak, belirli hidrojen atomu gruplarının tayininde çok işe yarayan bağıl pik büyüklüklerini ele alacağız. Burada önemli olan her bir pikin yüksekliği değil *onun altında kalan alandır*. Bu alanlar, doğru olarak ölçüldüklerinde, o pikin ortaya çıkmasını sağlayan hidrojen atomlarının sayısı ile doğru orantılıdır. Şekil 9.5'ten de görülebileceği gibi, 1,4 dimetilbenzendeki metil hidrojen atomlarına (6H) ilişkin sinyalin altında kalan alan, halka hidrojenlerininkinden (4H) daha büyüktür. Spektrometre bu alanları otomatik olarak ölçer ve her bir sinyalin üzerine, adına integral eğrisi denen eğriler olarak çizer. İntegral eğrilerinin yüksekliği, sinyallerin altında kalan alanlarla orantılıdır. Bizim örneğimizde bu oran 1,5:1 ya da 6:4 tür.

9.3E Sinyal Yarılması

^1H NMR spektrumlarının, bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sağlayan üçüncü özelliği spin yarılmasıdır ve bu özellik, 1,1,2-trikloroetanın spektrumu (Şekil 9.6) incelendiğinde görülebilir.

Spin yarılmasının bir örneği Şekil 9.6'da görülmektedir. Spin yarılması, sinyali oluşturan hidrojen atomlarını taşıyan atoma bitişik atomda bulunan hidrojen atomlarının manyetik etkisiyle ortaya çıkan bir olaydır. —CH₂Cl grubunun iki eşdeğer hidrojen atomuna ilişkin sinyal (*b*), —CHCl₂ grubundaki hidrojen atomunun manyetik etkisiyle iki pike (bir **ikili**) yarılır. Öte yandan, —CHCl₂ grubundaki hidrojene ait olan sinyal (*a*) ise, —CH₂Cl



Şekil 9.6 1,1,2-Trikloroetanın 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca verilmiştir.

grubunun eşdeğer iki protonunun manyetik etkisiyle üç pike (bir **üçlü**) yarılır.

Bu noktada, spin yarılmaları gereksiz bir karışıklık gibi görülebilir. Ancak, ^1H NMR spektrumlarını yorumlamada deneyim kazandıkça, bileşik hakkında önemli bilgiler sağlayan spin yarılmalarının, molekül yapısının aydınlatılmasında çok faydalı bir yol olduğu anlaşılabacaktır.

Şu ana kadar ^1H NMR spekturumlarının önemli özelliklerine bir giriş yapmış bulunmaktayız ve artık bunları daha ayrıntılı olarak ele almaya hazırız.

9.4 ÇEKİRDEK SPİNİ: SINYALIN KAYNAĞI

Elektron spini kavramına ve bunların $+\frac{1}{2}$ ya da $-\frac{1}{2}$ olan spin kuantum hallerine yabancı değiliz. Elektron spini, Pauli-dışlama ilkesinin (Alt bölüm 1.10) temelidir ve spinleri çiftleşmiş iki elektronun, nasıl olup da aynı atomik ya da moleküler orbitalde bulunabildiklerini anlamamıza yardımcı olur.

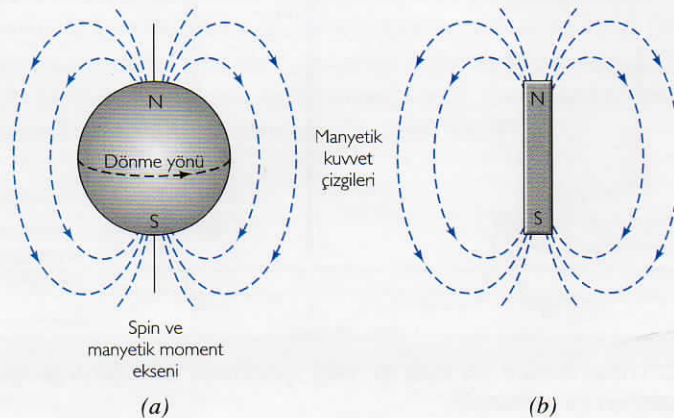
Belirli izotopların çekirdekleri de kendi eksenleri etrafında dönerler ve bu yüzden onların da spin kuantum sayıları (I) vardır. Elektronda olduğu gibi, hidrojen atomu çekirdeğinin (proton) spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ dir ve proton $+\frac{1}{2}$ yada $-\frac{1}{2}$ olan iki spin halinden birinde bulunabilir. Bunlar manyetik mamentle ilişkilendirilebilir, $I = \frac{1}{2}$ için $m = +\frac{1}{2}$ ya da $-\frac{1}{2}$. ^{13}C , ^{19}F ve ^{31}P çekirdekleri, spin kuantum sayısı $I = \frac{1}{2}$ olan diğer örneklerdir. ^{12}C , ^{16}O ve ^{32}S gibi çekirdeklerin spinleri yoktur ($I = 0$) ve bu çekirdekler NMR spektrumu vermezler. Buraya kadar adı geçenlerin dışında kalan çekirdeklerin spin kuantum sayıları $\frac{1}{2}$ den büyüktür. Biz burada öncelikle, her ikisinin de spin kuantum sayısı $I = \frac{1}{2}$ olan ^1H ve ^{13}C çekirdeklerinin verdiği spektrumlarla ilgileneceğiz ve proton spektrumu ile başlayacağız.

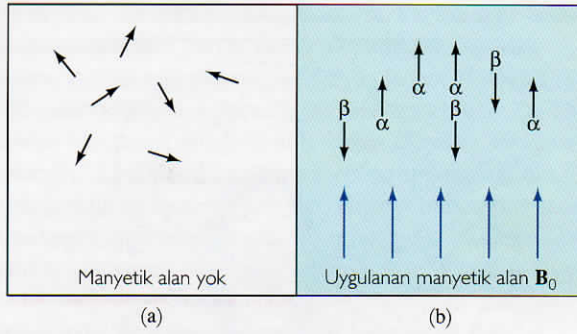
Elektriksel olarak yüklü olması nedeniyle, kendi eksen etrafında dönmekte olan proton çok küçük ve dönme ekseninin üzerinde yer alan bir manyetik moment oluştur (Şekil 9.7). Bu küçük manyetik moment, dönmekte olan protona bir küçük mıknatıs özelliği kazandırır.

Manyetik alan olmadığı zaman (Şekil 9.8a) moleküldeki protonların manyetik momentleri rastgele bir şekilde her tarafa doğru yönelirler. Ancak, hidrojen içeren bir bileşik (yani protonlar) bir dış manyetik alanın bulunduğu yere yerleştirildiğinde protonlar, dış manyetik alana göre mümkün olan iki yönelmenin birisinde olabilirler. Protonların manyetik momentleri ya dış manyetik alan ile “aynı” yönde ya da “zıt” yönde olacak şekilde dizilirler (Şekil 9.8b). Bu diziliş, daha önce ifade edilmiş olan iki spin durumuna karşılık gelir.

Şekil 9.7 (a) Dönmekte olan protona eşlik eden manyetik alan.

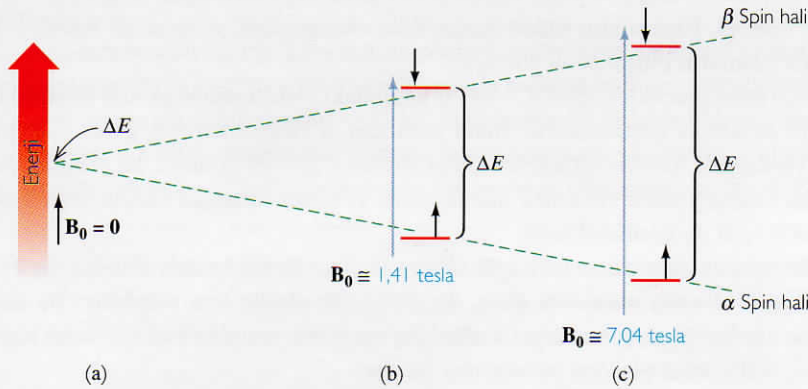
(b) Dönmekte olan proton, küçük bir mıknatıs çubuğuna benzer.





Tahmin edebileceğimiz gibi, protonların dış manyetik alandaki bu iki farklı dizilişinin enerjileri aynı değildir. Manyetik alanla aynı yöne sahip protonların enerjileri zıt yönde yönelmiş olanlarından küçüktür.

Protonu, düşük enerjili halinden (alanla aynı yönde) yüksek enerjili haline (alanla zıt yönde) “takla attırabilmek” için enerji gerekir. NMR spektrometresinde, gereken bu enerji radyo frekans bölgesindeki elektromanyetik ışıma ile sağlanır. Bu enerji soğurulması gerçekleştiğinde, çekirdeklerin elektromanyetik ışıma ile *rezonansa* olduğu söylenir. Gerekli enerji manyetik alanın kuvvetiyle doğru orantılıdır (Şekil 9.9). Örneğin, yaklaşık 7,04 tesla şiddetindeki manyetik alanda, saniyede 300×10^6 çevrim yapan (cps) (300 MHz) bir elektromanyetik ışıma protonların soğurması için gereken enerjiyi sağlar*. Bu bölümde verilen NMR spektrumlarının tümü 300 MHz spektrumlarıdır.



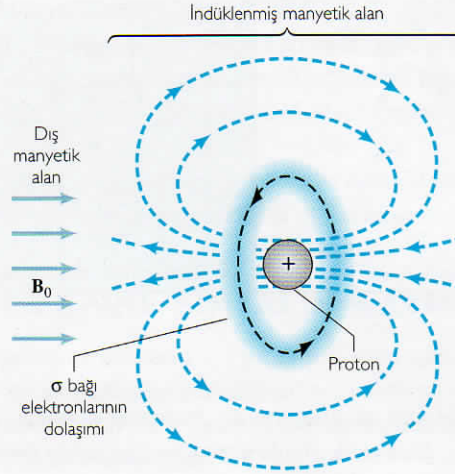
Şekil 9.9 Bir protonun iki spin hali arasındaki fark, uygulanan dış manyetik alanın şiddetine (B_0) bağlıdır. (a) Uygulanan bir manyetik alan yoksa ($B_0 = 0$), iki spin hali arasında enerji farkı yoktur. (b) Eğer $B_0 \cong 1,41$ tesla ise, enerji farkı, 60×10^6 Hz (60 MHz)'lik elektromanyetik ışımanın enerjisine karşılık gelir. (c) Yaklaşık 7,04 tesla şiddetindeki manyetik alan kuvveti içerisinde bu enerji farkı 300×10^6 Hz (300 MHz)'lik bir elektromanyetik ışımanın enerjisine karşılık gelir. Bu frekansta ve hatta daha yüksek frekanslarda (800 MHz'ten 1 gigahertze kadar) çalışan cihazlar da mevcuttur.

* Manyetik alan şiddetiyle, ışıma frekansı arasındaki ilişki aşağıdaki formülle verilir:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Burada γ , manyetotirik (ya da jromanyetik) orandır ve proton için değeri $\gamma = 26,753 \text{ rad s}^{-1} \text{ tesla}^{-1}$ dir.

Şekil 9.10 Bir dış manyetik alanın etkisi altında bulunan C—H bağının elektronlarının dolaşımı. Bu elektron dolaşımı, protonu dış alana karşı perdeleyen küçük bir manyetik alan (bir indüklenmiş alan) oluşturur.



9.5 PROTONLARIN PERDELENMESİ VE PERDELENMEMESİ

Bütün protonlar, aynı manyetik alan şiddetinde enerji soğurmazlar. Bu durumu, daha önce incelediğimiz iki spektrum bize göstermektedir. 1,4-Dimetilbenzenin aromatik protonları düşük alan şiddetinde (δ 7,05) soğurma yaparlar. Buna karşılık, 1,4-dimetilbenzen ve 1,1,2-trikloroetandaki değişik alkil protonları daha yüksek alan şiddetinde soğurma yaparlar.

NMR spektrumunda bir sinyalin genel konumu, yani soğurmanın gerçekleşmesi için gereken manyetik alan şiddeti, bileşikteki elektron yoğunluğu ve elektron dolaşımıyla bağlantılı olabilir. Dış manyetik alanın etkisi altındaki elektronlar belirli yörüngelerde hareket ederler. Elektronlar yüklü parçacıklar olduğundan, onların bu hareketi küçük manyetik alanların oluşmasına yol açar.

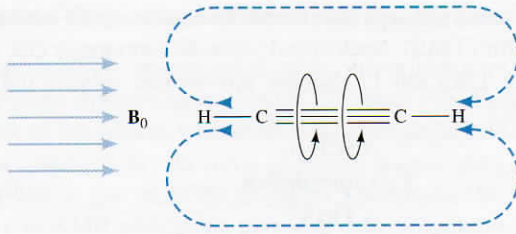
Bunun nasıl gerçekleştiğini, C—H σ bağındaki elektronların proton etrafındaki dönüşlerini ele alarak gösterebiliriz. Bunu yaparken, σ elektronlarının, genel olarak dairesel bir yörüngede hareket ettiklerini kabul etmemiz gerekir. Çünkü, bu şekilde, durumu çok daha basitleştirerek anlatmak mümkündür. σ Elektronlarının oluşturduğu manyetik alan Şekil 9.10'da görülmektedir.

Elektronlarca oluşturulan bu küçük manyetik alana **indüklenmiş alan** adı verilir. **Protondaki indüklenmiş manyetik alan, dış manyetik alanla ters yöndedir.** Bu nedenle, protonun algıladığı gerçek manyetik alan, dış manyetik alandan birazcık daha küçüktür. Böylece, elektronlar protonu *perdelemiş* olurlar.

Elektronlarca kuvvetli bir şekilde perdelenmiş olan protonlar, elbette, daha az perdelenmiş protonlarla aynı dış alan şiddetinde soğurma yapmazlar. Daha fazla perdelenmiş olan proton, *daha yüksek dış alan şiddetinde* soğurma yapacaktır (FT cihazlarında *daha yüksek frekansta*). Bu nedenle, indüklenmiş küçük alanı telafi edebilmek için, dış manyetik alan spektrometre tarafından artırılır (Şekil 9.11).

Şekil 9.11 σ Elektronlarının perdelemesi ^1H NMR soğurmasını daha yüksek dış alan şiddetine kaydırır.





Şekil 9.12 π Elektronlarının dolaşımıyla etin protonlarının perdelenmesi. Perdeleme, sp karbonlarına bağlı protonların vinilik protonlardan daha yüksek alanda soğurma yapmasına yol açar.

σ Elektronlarının dolaşımıyla bir protonun ne ölçüde perdeneceği, onun etrafındaki bağlı elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bu elektron yoğunluğu ise büyük ölçüde elektronegatif grupların olup olmamasına bağlıdır. Elektronegatif gruplar, özellikle de protonun bulunduğu karbon atomuna bağlı olanlar, $C-H$ bağından elektron çekerek protonun etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltırlar. Bu etkinin bir örneğini, 1,1,2-trikloroetanin spektrumunda görebiliriz (Şekil 9.6). C1 karbonundaki proton (δ 5,77), C2 karbonundaki protonlara (δ 3,95) göre daha düşük manyetik alan şiddetinde soğurma yapar. C1 karbonunda iki tane çok elektronegatif klor atomu bulunmasına karşılık C2 karbonunda sadece bir klor atomu bulunmaktadır. Sonuç olarak, C2 karbonunda bulunan protonlar çok daha etkin bir şekilde perdeneceklerdir. Çünkü bunlar etrafındaki σ elektronlarının yoğunluğu daha fazladır.

Delokalize olmuş π elektronlarının dolaşımlarının oluşturduğu indüklenmiş manyetik alanlar yakınlardaki protonlarda hem **perdeleme** hem de **perdelememe** etkisi yaratabilirler. Perdeleme mi yoksa perdelememenin mi olacağı, protonun *indüklenmiş* alandaki yerine bağlıdır. Benzen türevlerindeki aromatik protonlarda, bunlar indüklenmiş elektromanyetik alanın dış manyetik alanı kuvvetlendirdiği bölgede yer aldıklarından, **perdelememe** etkisi söz konusudur (Alt bölüm 14.7B).

Bu perdelememe etkisi nedeniyle aromatik protonların enerji soğurması, nispeten daha küçük manyetik alan kuvvetindeki düşük alanda gerçekleşir. Örneğin, benzenin protonlarıyla 1,4-dimetilbenzenin aromatik protonları (Şekil 9.5), sırasıyla, δ 7,27 ve δ 7,05 değerlerinde soğurma yaparlar.

π Elektronlarının dolaşımıyla yaratılan manyetik alan, etinin (ya da diğer alkinlerin) protonlarını *perdeleyerek* onların beklenenden daha yüksek bir alan şiddetinde soğurma yapmalarına neden olur. Eğer yalnızca, karbon atomlarının üç melezleşme halindeki elektronegatifliklerini ele alacak olursak onlara bağlı bulunan protonlar için aşağıda verilen sıra söz konusu olacaktır.

$$(\text{düşük alan şiddeti}) \quad sp < sp^2 < sp^3 \quad (\text{yüksek alan şiddeti})$$

Gerçekte ise uç alkinlerin protonları δ 2,0 ve δ 3,0 değerleri arasında soğurma yapar ve sıralama aşağıdaki gibidir:

$$(\text{düşük alan şiddeti}) \quad sp^2 < sp < sp^3 \quad (\text{yüksek alan şiddeti})$$

Alkin protonlarında görülen yüksek alana kayma, üçlü bağ π elektronlarının dolaşımıyla ortaya çıkan perdeleme etkisinden kaynaklanmaktadır ve bu perdelemenin kaynağı, Şekil 9.12'de gösterilmiştir.

9.6 KİMYASAL KAYMA

Şimdi, protonların soğurmalarının, çıplak (yani elektronlarından sıyrılmış) bir protondan beklenen değerden farklı bir konumda gerçekleşmesine neden olan perdeleme ve perdelememe etkilerini inceleyeceğiz Kimyasal bağlardaki elektronların dolaşımından kaynaklanan bu kaymalara **kimyasal kayma** adı verilir.

Kimyasal kaymalar, bir referans bileşiğin protonlarının soğurması referans alınarak ölçülür. Soğurmanın olduğu noktadaki manyetik alanın gerçek değerini ölçmenin, pra-

tikte pek bir yararı yoktur. O nedenle, referans madde kullanılır ve en sık kullanılan referans madde tetrametilsilandır (TMS). Spektrumu alınacak numuneye çok az miktarda tetrametilsilan ilave edilir ve TMS'nin 12 eşdeğer protonunun sinyali, delta (δ) ölçeğinde sıfır olarak işaretlenir.



Tetrametilsilan

TMS

Tetrametilsilan pek çok nedenle referans madde olarak seçilmiştir. 12 Hidrojen atomuna sahip olduğu için, TMS'nin çok az miktarı bile yeterince şiddetli bir pik verebilmektedir. Ayrıca tüm hidrojen atomları eşdeğer olduğu için *tek bir sinyal* elde edilir. Silisyum karbondan daha az elektronegatif olduğu için, TMS protonlarının etrafındaki elektron yoğunluğu fazladır ve bu protonlar önemli ölçüde perdelenmişlerdir. Bu nedenle TMS'den kaynaklanan sinyal, oldukça sağa kaymış olarak, spektrumun pek az atomun soğurma yaptığı bölgesinde ortaya çıkar. Bu yüzden, TMS sinyaliyle başka hidrojen atomlarının sinyalinin karışması nadiren karşılaşılan bir durumdur. Ayrıca, tetrametilsilan, bir alkan gibi nispeten soydur. Kaynama noktası 27°C olan TMS çok kolay buharlaşabilen bir maddedir ve spektrum kaydedildikten sonra, numuneden kolaylıkla buharlaştırılarak uzaklaştırılabilir.

Kimyasal kaymalar, elektromanyetik ışımanın frekansı değiştiriliyormuş gibi, hertz (cps) cinsinden ölçülür.

Çizelge 9.1 Protonların Yaklaşık Kimyasal Kaymaları

Proton Türü	Kimyasal Kayma (δ , ppm)
1° Alkil, RCH_3	0,8–1,0
2° Alkil, RCH_2R	1,2–1,4
3° Alkil, R_3CH	1,4–1,7
Alkil, $\text{R}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ R	1,6–1,9
Keton, RCCH_3 O	2,1–2,6
Benzilik, ArCH_3	2,2–2,5
Asetilenik, $\text{RC}\equiv\text{CH}$	2,5–3,1
Alkil iyodür, RCH_2I	3,1–3,3
Eter, ROCH_2R	3,3–3,9
Alkol, HOCH_2R	3,3–4,0
Alkil bromür, RCH_2Br	3,4–3,6
Alkil klorür, RCH_2Cl	3,6–3,8
Vinilik, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4,6–5,0
Vinilik, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ R	5,2–5,7
Aromatik, ArH	6,0–9,5
Aldehit, RCH O	9,5–10,5
Alkol hidroksili, ROH	0,5–6,0 ^a
Amino, $\text{R}-\text{NH}_2$	1,0–5,0 ^a
Fenolik, ArOH	4,5–7,7 ^a
Karboksilik, RCOH O	10–13 ^a

^a Bu protonların kimyasal kaymaları, sıcaklık, derişim ve çözücüye bağlı olarak değişir.

Gerçekte CW cihazlarında değiştirilen, manyetik alandır. Ancak, frekans değeriyle manyetik alanın şiddeti matematiksel olarak orantılı olduğundan frekans biriminin (Hz) kullanılması uygundur.

Bir protonun kimyasal kayması, hertz olarak ifade edildiğinde, dış manyetik alan şiddetiyle orantılıdır. Genel olarak spektrometrelerde kullanılan alan şiddeti farklı olduğundan, kimyasal kaymanın dış manyetik alandan bağımsız bir şekilde ifade edilmesi istenir. Kimyasal kayma aletin frekansına bölünerek, bu kolayca yapılabilir. Ama kesrin pay ve paydasının her ikisi de frekans birimiyle (Hz) ifade edilmelidir. Toplam alan şiddetine (60, 300 ya da 600 *milyon* Hz) kıyasla kimyasal kaymalar (5000 Hz den az) her zaman çok küçük olduğu için, bu kesrin, *milyonda bir kısım* (ppm) birimi cinsinden verilmesi uygun olacaktır. Bu yaklaşım, kimyasal kaymanın TMS ile ilişkili olarak delta ölçeğinde ifade edilmesinin çıkış noktasıdır.

$$\delta = \frac{(\text{hertz cinsinden, TMS'den gözlenen kayma}) \times 10^6}{(\text{hertz cinsinden cihazın çalışma frekansı})}$$

Örneğin 300 MHz'de çalışan bir cihaz kullandığında, benzen protonlarının kimyasal kayması 2181 Hz'dir. Bu nedenle,

$$\delta = \frac{2181 \text{ Hz} \times 10^6}{300 \times 10^6 \text{ Hz}} = 7,27$$

Hidrojen içeren bazı grupların *yaklaşık* proton kimyasal kayma değerleri Çizelge 9.1'de verilmiştir.

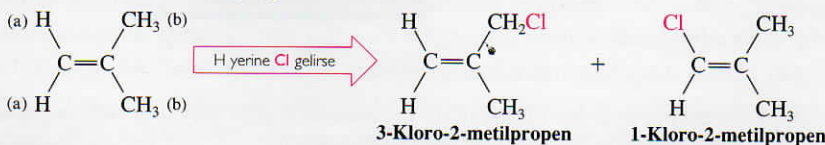
9.7 KİMYASAL KAYMASI EŞDEĞER VE EŞDEĞER OLMAYAN PROTONLAR

Özdeş çevrelerde bulunan iki ya da daha çok proton, aynı kimyasal kaymaya sahiptir ve bunlar ¹H NMR spekturumunda sadece bir sinyal verirler. Protonların aynı çevrede olduğunu nasıl bileceğiz? Çoğu bileşikte, aynı çevre içinde bulunan protonlar, kimyasal tepkimelerde birbirinin eşdeğeri olarak davranırlar. İşte bu **kimyasal olarak eşdeğer** olan protonlara, ¹H NMR spekturumunda **kimyasal kayması eşdeğer** protonlar denir.

9.7A Homotopik Hidrojen Atomları

Verilen bir moleküldeki iki ya da daha fazla protonun, kimyasal kayması eşdeğer protonlar olup olmadıklarına karar vermenin basit bir yolu, bu protonların her birini, teker teker başka gruplarla değiştirmektir. Bu grup gerçek ya da hayali olabilir. Eğer yapılan bu işlem sonunda aynı bileşik elde ediliyorsa, değiştirilen hidrojen atomlarına **kimyasal olarak eşdeğer** veya **homotopik** protonlar adı verilir. **Homotopik atomların (ya da grupların) kimyasal kayması da eşdeğerdir.**

Örnek olarak 2-metilpropeni ele alalım:



Burada iki tane homotopik hidrojen grubu bulunmaktadır. Bu gruplardan birini, altı adet metil hidrojeni (b) oluşturmaktadır ve bunlardan herhangi birinin klorla yer değiştirmesi aynı bileşiği, 3-kloro-2-metilpropeni verir. İki adet vinil hidrojeni (a) ise diğer grubu oluşturmaktadır. Bunlardan birinin klor atomuyla yer değiştirmesi sonucunda 1-kloro-2-metilpropene ulaşılır. Öyleyse, 2-metilpropen iki ¹H NMR sinyali verecektir.

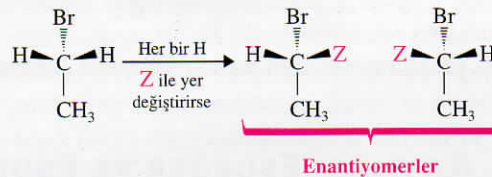
Problem 9.1 ➤ Benzer bir analizi 1,4-dimetilbenzen (Altbölüm 9.3C) için yapınız ve bunun, kimyasal kayması eşdeğer olan iki proton grubuna sahip olduğunu gösteriniz. Ayrıca, bu molekülün spektrogramunda (Şekil 9.5) neden sadece iki sinyal olduğunu açıklayınız.

Problem 9.2 ➤ Aşağıdaki moleküllerin ^1H NMR spektrumlarında kaç sinyal bulunur?

(a) Etan (d) 2,3-Dimetil-2-büten
 (b) Propan (e) (Z)-2-Büten
 (c) *ter*-Bütil metil eter (f) (E)-2-Büten

9.7B Enantiyotopik ve Diastereotopik Hidrojen Atomları

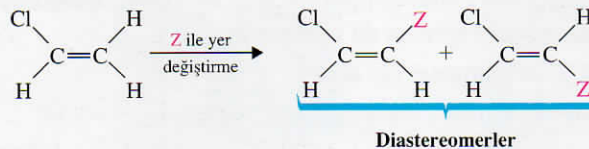
Bir karbon atomundaki iki hidrojen atomun her biri, teker teker aynı grupla yer değiştirdiğinde enantiyomerler elde ediliyorsa, bu iki hidrojen atomuna **enantiyotopik** hidrojen atomları denir. *Enantiyotopik hidrojen atomlarının kimyasal kaymaları aynıdır ve sadece bir tane ^1H NMR sinyali verirler.**



Etil bromürün $-\text{CH}_2\text{Br}$ grubundaki iki hidrojen atomu enantiyotopik protonlardır. Bu nedenle etil bromürün ^1H NMR spektrumunda iki sinyal ortaya çıkar. Bunlardan biri, $-\text{CH}_2\text{Br}$ grubunun iki enantiyotopik protonuna, diğeri de $-\text{CH}_3$ grubunun üç eşdeğer protonuna aittir. [Aslında etil bromürün ^1H NMR spektrumu, daha sonra göreceğimiz gibi (sinyallerin birinde üç, diğesinde dört olmak üzere) yedi pikten oluşur. Sinyal yarılmışından ileri gelen bu durum Altbölüm 9.8’de açıklanacaktır.]

Eğer iki hidrojenin her biri bir **Z** grubuyla yer değiştirdiğinde diastereomerler elde ediliyorsa, bu iki hidrojene **diastereotopik** hidrojen atomları denir. Tasadüfi durumlar dışında, *diastereotopik protonların kimyasal kaymaları aynı değildir, ve farklı ^1H NMR sinyalleri verirler.*

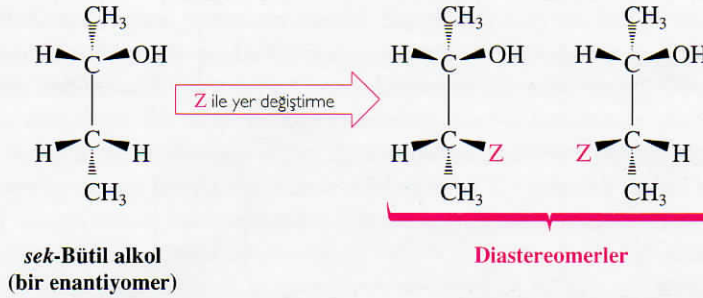
Örneğin, kloroetenin $=\text{CH}_2$ grubundaki iki proton diastereotopik protondur.



Bu nedenle, kloroetenin eşdeğer olmayan üç protonuna ilişkin sinyaller ortaya çıkacaktır. Bunlardan biri, $\text{ClCH}=\text{}$ grubundaki protona, diğeri ikisi de $=\text{CH}_2$ grubundaki diastereotopik protonlara aittir.

* Kiral çözücülerde, enantiyotopik hidrojen atomlarının kimyasal kayması aynı olmayabilir. Ancak ^1H NMR spektrumları çoğunlukla akiral çözücülerde kaydedilir ve enantiyotopik protonların kimyasal kaymaları aynı olur.

sek-Bütil alkolün metilen ($-\text{CH}_2-$) grubundaki iki proton da diastereotopik protonlardır. Bunu *sek*-bütil alkolün bir enantiyomeri üzerinde aşağıdaki gibi gösterebiliriz:



Bu iki proton farklı kimyasal kaymalara sahiptir ve ^1H NMR spektrogramunda farklı iki sinyal verir. Ancak bu iki sinyal, örtüşebilecek kadar birbirine yakın olabilir.

(a) *sek*-Bütil alkolün diğer enantiyomerindeki iki metilen protonunun her birinin, **Z** ile yer değiştirmesi sonucunda elde edilen diastereomer çiftini gösteriniz. (b) *sek*-Bütil alkolde kimyasal olarak farklı kaç tür proton vardır? (c) *sek*-Bütil alkolün spektrogramunda kaç tane ^1H NMR sinyali bulmayı beklersiniz? **Problem 9.3**

Aşağıdaki bileşiklerin her birinde kaçar ^1H NMR sinyali ortaya çıkar? **Problem 9.4**

- | | |
|--|--|
| (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | (f) 1,1-Dimetilsiklopropan |
| (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | (g) <i>trans</i> -1,2-Dimetilsiklopropan |
| (c) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ | (h) <i>cis</i> -1,2-Dimetilsiklopropan |
| (d) <i>trans</i> -2-Büten | (i) 1- Penten |
| (e) 1,2-Dibromopropan | (j) 1-Kloro-2-propanol |

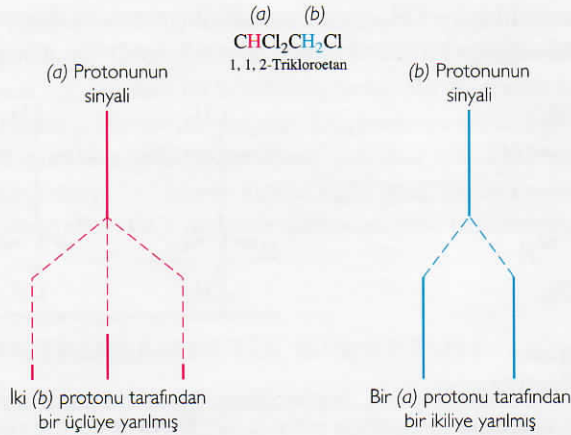
9.8 SINYAL YARILMASI: SPIN-SPIN EŞLEŞMESİ

Sinyal yarılması, komşu atomlardaki protonların manyetik alanlarının etkisinden kaynaklanır. Sinyal yarılmasının bir örneğini 1,1,2-trikloroetanin spektrogramunda görmüştük (Şekil 9.6). 1,1,2-Trikloroetanin $-\text{CH}_2\text{Cl}$ grubundaki iki eşdeğer protonun sinyali, CHCl_2- grubundaki tek proton tarafından iki pike bölünmektedir. Benzer şekilde CHCl_2- grubundaki tek protona ilişkin sinyal de, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ grubunun iki protonu tarafından yarılarak üç pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu, ileride Şekil 9.13'te gösterilmiştir.

Sinyal yarılması, birazdan ele alacağımız **spin-spin eşleşmesi** olarak bilinen olaydan kaynaklanır. Spin-spin eşleşme etkileri başlıca, bağ elektronları yoluyla iletilir ve **genelde aralarında üçten fazla σ bağı bulunan protonların eşleşmesinde görülmez***. Bundan dolayı, sinyal yarılması, 1,1,2-trikloroetanda olduğu gibi, birbirlerine σ bağıyla bağlanmış olan bitişik atomlardaki protonlar arasında görülür (Şekil 9.6). Bu konuda iyi bir örnek de aşağıda verilen *ter*-bütil metil eter molekülüdür. *ter*-Bütil metil eterde

*Konformasyonel yapısı esnek olmayan moleküllerde ve π bağları içeren sistemlerde, aralarındaki mesafe üç bağdan fazla olan protonlarda da spin-spin eşleşmesi görülebilir ve buna uzun mesafe eşleşmesi denir.

Şekil 9.13 1,1,2-Trikloroetandaki sinyal yarılmaları.



sinyal yarılmaları görülmeyecektir. Çünkü, (a) protonlarıyla (b) protonlarının arasındaki mesafe üç bağdan daha çoktur.



Kimyasal olarak eşdeğer (homotopik) ya da enantiyotopik protonlar arasında da sinyal yarılmaları gözlenmez. Bir başka deyişle, kimyasal kayması tam olarak aynı olan protonlar arasında sinyal yarılmaları olmaz. Bu nedenle, altı eşdeğer protona sahip olan etanın spektrumunda tek sinyal elde edilir ve bir sinyal yarılmalarıyla karşılaşmaz.



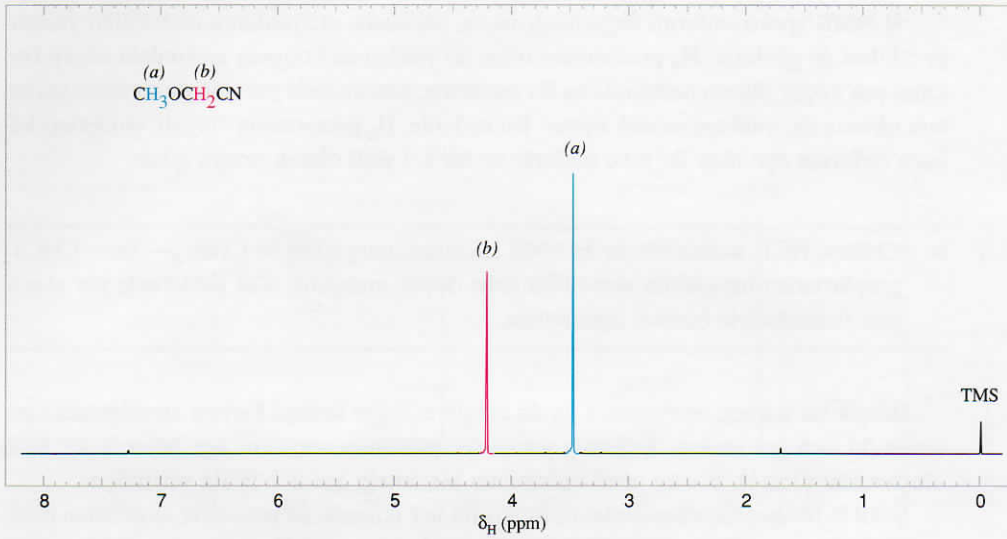
Ayrıca, Şekil 9.14'te görüldüğü gibi, metoksiasetonitrilin enantiyotopik protonlarının sinyallerinde de yarılmaları olmaz

Spin-spin eşleşmesiyle, sinyal yarılmaları arasında küçük bir fark vardır. Aslında, kimyasal kayması aynı olan proton grupları arasında, sık sık spin-spin eşleşmesi gerçekleşmektedir (ve bu eşleşmenin belirlenebildiği yöntemler vardır ama biz burada bunlara girmeyeceğiz). Bununla beraber, sadece kimyasal kaymaları farklı olan proton gruplarının spin-spin eşleşmeleri sinyal yarılmalarına yol açar.

Şimdi, kimyasal kayması farklı olan proton gruplarının eşleşmesiyle sinyal yarılmalarının nasıl ortaya çıktığını açıklayalım.

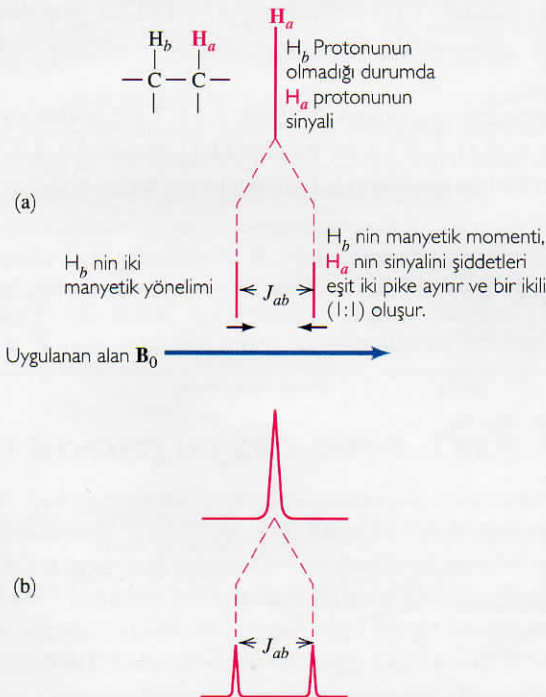
Protonların, manyetik alan içinde, manyetik alanla aynı ya da zıt yönlü olarak sadece iki şekilde yönlendiklerini görmüştük. Bu nedenle, komşu atomdaki protonun manyetik momenti, bu iki yönelden sadece birinde bulunan ve sinyalini incelemekte olduğumuz protondaki manyetik alanı etkileyebilir. Birbirinden çok az fark bulunan bu iki etki, tek pik yerine, biri ondan birazcık düşük alanda, öteki de birazcık yüksek alanda yer alan daha küçük iki pikin ortaya çıkmasına yol açar.

Komşu H_b protonunun olası iki yönelmesinin, H_a protonuna ilişkin sinyali nasıl ikiye böldüğü Şekil 9.15'te verilmiştir. (H_a ve H_b eşdeğer protonlar değildir.)



Şekil 9.14 Metoksiasetonitrilin 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Enantiyotopik protonların (b) sinyali yarılmaz.

Frekans birimleri cinsinden bu piklerin arasındaki, mesafeye **eşleşme sabiti** denir ve J_{ab} şeklinde kısaltılır. Eşleşme sabitleri genellikle hertz olarak verilir. Eşleşmeler tümüyle iç kuvvetler nedeniyle ortaya çıktığından eşleşme sabitlerinin büyüklüğü uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne bağlı *değildir*. Örneğin, eşleşme sabitinin (Hz cinsinden) 60 MHz'lik bir cihazda ölçülen değeriyle 300 MHz ya da başka herhangi bir alan şiddetinde çalışan cihazda ölçülen değerleri birbirine eşittir.



Şekil 9.15 Bir komşu hidrojen atomunun eşdeğer olmayan bir protonla olan spin-spin eşleşmesinin yol açtığı sinyal yarılmaları. Teorik analiz (a) da, spektrumun gerçek görünümü ise (b) de verilmiştir. İkili piklerinin merkezleri arasındaki mesafeye eşleşme sabiti J_{ab} adı verilir ve bu sabit hertz cinsinden ifade edilir. Eşleşme sabitinin büyüklüğü, uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne bağlı *değildir* ve aletin çalıştırıldığı frekans ne olursa olsun, eşleşme sabitlerinin değeri (Hz cinsinden) hep aynı olur.

^1H NMR spektrumlarını değerlendirirken, şüphesiz, milyonlarca molekülün yarattığı etkileri de gözleriz. H_b protonunun olası iki yönelme konumu arasındaki enerji farkının çok küçük olması nedeniyle bu iki yönelme konumunda yer alan protonların sayısı, tam olmasa da, yaklaşık olarak eşittir. Bu nedenle, H_a protonunun sinyali, şiddetleri kabaca birbirine eşit olan iki pike bölünür ve bir 1:1 *ikili* olarak ortaya çıkar.

Problem 9.5

► $\text{CHBr}_2\text{CHCl}_2$ molekülünün ^1H NMR spektrumunu çizin ve CHBr_2- ile $-\text{CHCl}_2$ gruplarından hangisinin sinyalinin daha düşük manyetik alan şiddetinde yer alacağını nedenleriyle birlikte açıklayınız.

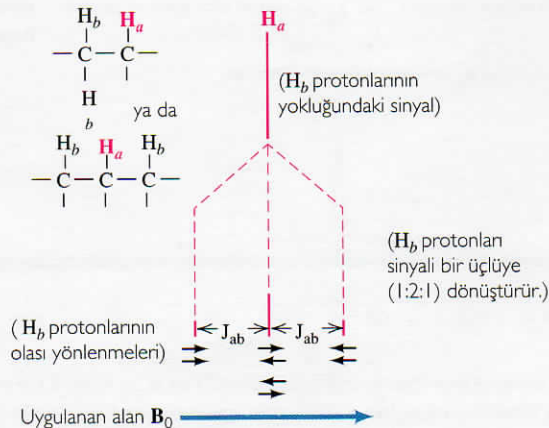
Bitişik bir karbon atomunda (ya da bitişik eşdeğer komşu karbon atomlarında) bulunan iki eşdeğer proton, soğurma yapan bir protonun sinyalini üçe bölerek bir *üçlü* oluştururlar (1:2:1). Bunun nasıl olduğunun bir örneği Şekil 9.16'da verilmiştir.

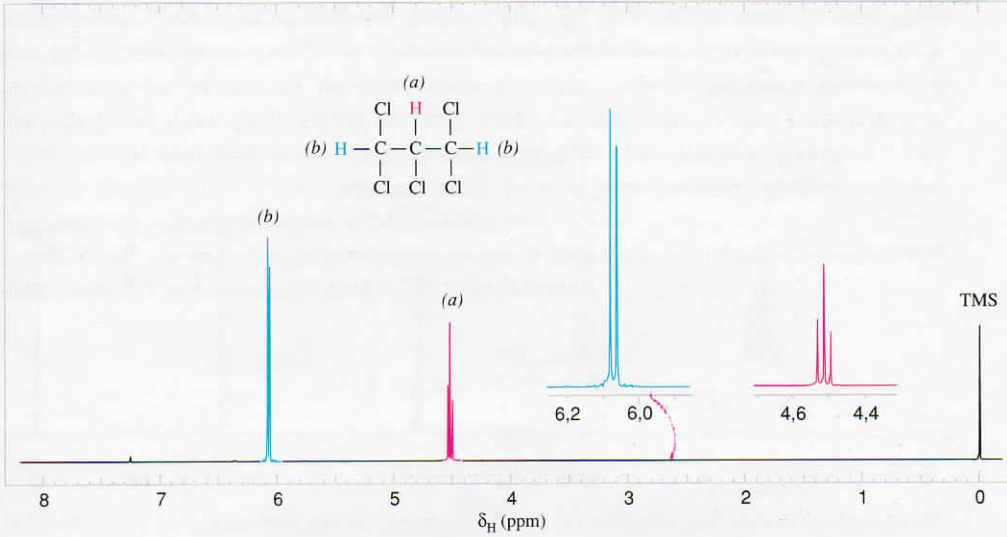
Şekil 9.16'da gösterilen molekül tiplerinin her ikisinde de protonlar uygulanan manyetik alanla aynı yönde yönlenebilirler. Bu yönelme tarzı, H_a protonuna ilişkin pikin, H_b protonlarının olmadığı duruma göre, daha düşük alanda ortaya çıkmasına neden olur. Ama bunun tam aksine, tüm protonlar uygulanan manyetik alanla ters yönde yönlenebilirler. H_b protonlarının bu şekilde yönelişi, H_a protonundan beklenen pikin, bu kez, H_b protonlarının olmadığı duruma göre daha yüksek manyetik alanda ortaya çıkmasına neden olur. Bu ikisinin dışında, H_b protonlarından birinin uygulanan manyetik alanla aynı, ötekinin ters yönde yönlendiği iki yönelme durumu daha bulunmaktadır. Ama bunlar söz konusu sinyalin yerini değiştirmezler. Bu son yönelme düzeninin olasılığı, öteki iki durumun her birinin iki katıdır ve bu nedenle, üçlünün merkez pikinin şiddeti, diğerlerinin iki katıdır.

1,1,2-Trikloroetanın CHCl_2- grubundaki proton, bir bitişik karbon atomunda iki eşdeğer proton bulunan proton tipine bir örnektir ve sinyali bir üçlü (1:2:1) olarak ortaya çıkar (Şekil 9.6). Öte yandan, 1,1,2-trikloroetanın $-\text{CH}_2\text{Cl}$ grubunun sinyali ise, beklendiği gibi CHCl_2- grubundaki proton tarafından ikiye bölünür ve bir ikili (1:1) olarak ortaya çıkar.

1,1,2,3,3-Pentakloropropanın spektrumu da (Şekil 9.17) 1,1,2-trikloroetanın spektrumuna benzer ve o da bir üçlü (1:2:1) ve bir ikiliden (1:1) oluşur. 1,1,2,3,3-Pentakloroetanın iki H_b protonu, ayrı karbon atomlarında bulunmalarına karşın birbirinin eşdeğeridir.

Şekil 9.16 H_a protonunun sinyali, bitişik karbondaki iki eşdeğer proton (H_b) tarafından bölünerek bir üçlüye (1:2:1) dönüştürülür.





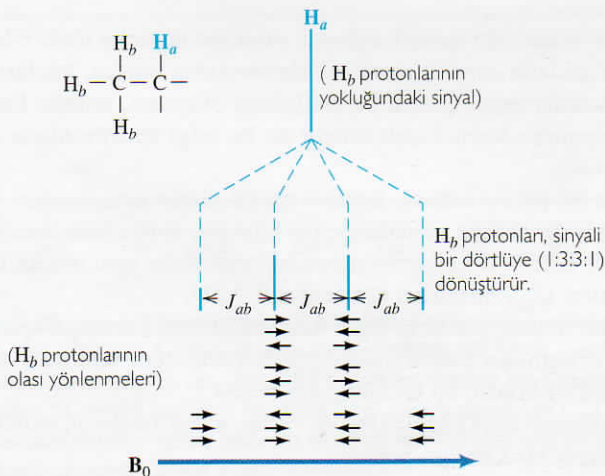
Şekil 9.17 1,1,2,3,3-Pentakloroetanın 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca görülmektedir.

1,1,2-Trikloroetan (Şekil 9.6) ve 1,1,2,3,3-pentakloropropandaki (Şekil 9.17) ikili **Problem 9.3** ve üçlülerin bağıl konumları tersine dönmüştür. Bu durumu açıklayınız.

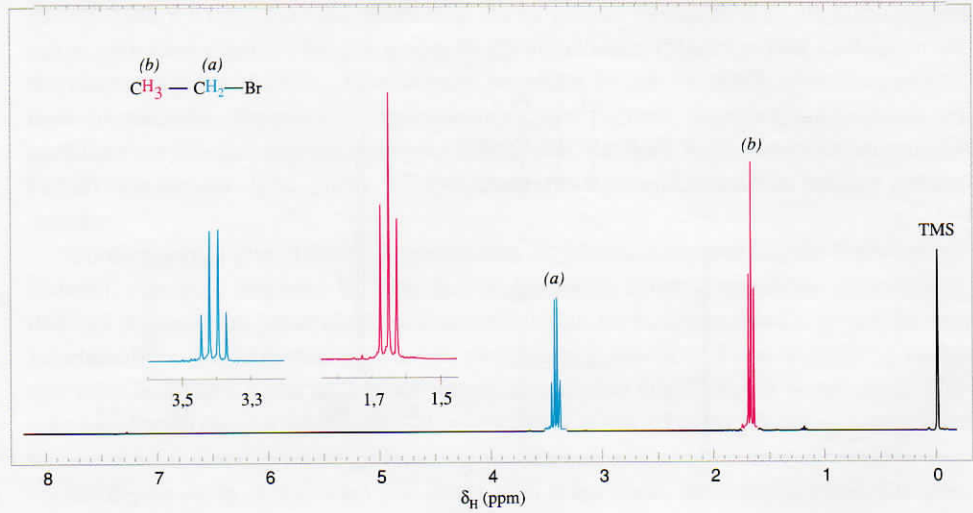
H_a protonunun sinyali, komşu karbondaki üç eşdeğer proton (H_b) tarafından bölünerek bir **dörtlüye** (1:3:3:1) dönüştürülür. Bunun bir örneği Şekil 9.18'de gösterilmiştir.

Bu tip bir sinyal yarılması nedeniyle, etil bromürdeki $-\text{CH}_2\text{Br}$ grubu protonlarının sinyali bir dörtlü (1:3:3:1) olarak ortaya çıkar. CH_3- grubunun üç eşdeğer protonu ise, $-\text{CH}_2\text{Br}$ grubunun eşdeğer iki protonunun etkisiyle üçe bölünür ve bir üçlü (1:2:1) verir.

Bu yaptığımız türden analizler genişletilerek komşu karbonunda daha fazla eşdeğer proton bulunan bileşiklere de uyarlanabilir. Bütün bu analizler şunu göstermektedir. **Eğer**



Şekil 9.18 H_a protonunun sinyali komşu karbondaki üç eşdeğer proton (H_b) tarafından dörde bölünerek bir dörtlüye (1:3:3:1) dönüştürülür.



Şekil 9.19 Etil bromürün 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca görülmektedir.

komşu karbondaki n sayıda eşdeğer proton bulunuyorsa sinyal $n + 1$ sayıda pike bölünür. (Bazıları çok küçük olabileceği için, gerçek spektrumda bu piklerin tamamı gözlenemeyebilir).

Problem 9.7 ➤ $(\text{C}_1\text{H}_5)_3\text{CH}$ Bileşiğinin nasıl bir ^1H NMR spektrumu vermesini beklersiniz. Bu spektrumu, sinyal yarılma durumunu ve her bir sinyalin bağlı konumlarını gösterecek biçimde çiziniz.

Problem 9.8 ➤ Şekil 9.20’de spektrumları verilmiş olan bileşiklerin yapılarını, her bir sinyalin yarılma şeklini de dikkate alarak bulunuz.



Eşleşme Sabitlerinin Karşılıklı Olarak Eşitliği.

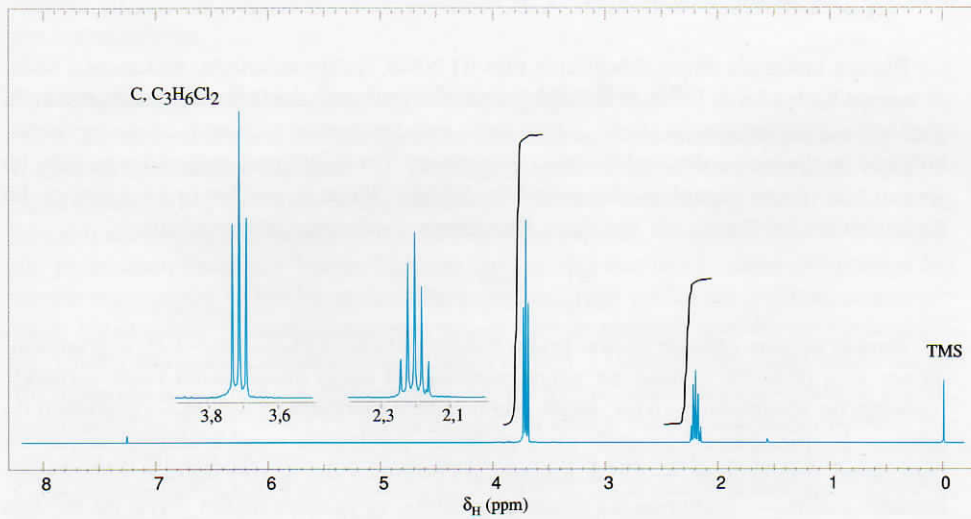
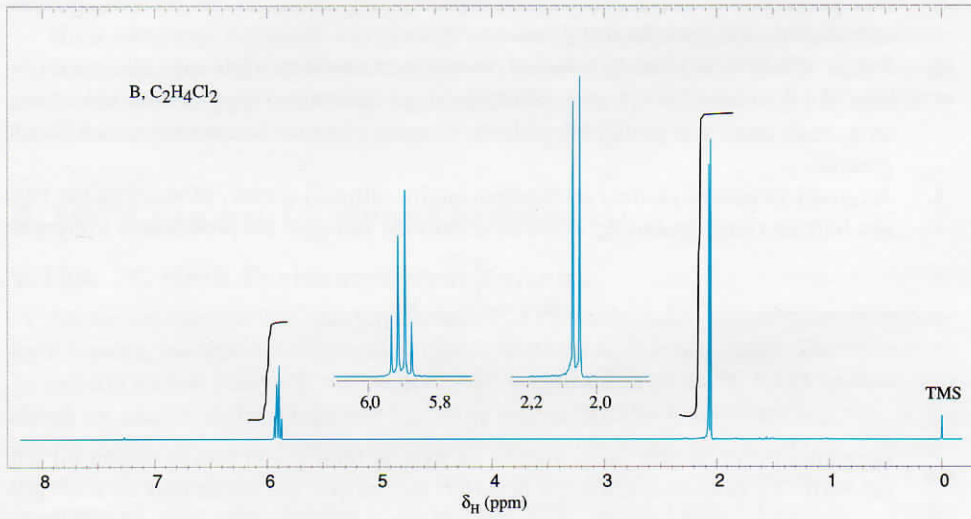
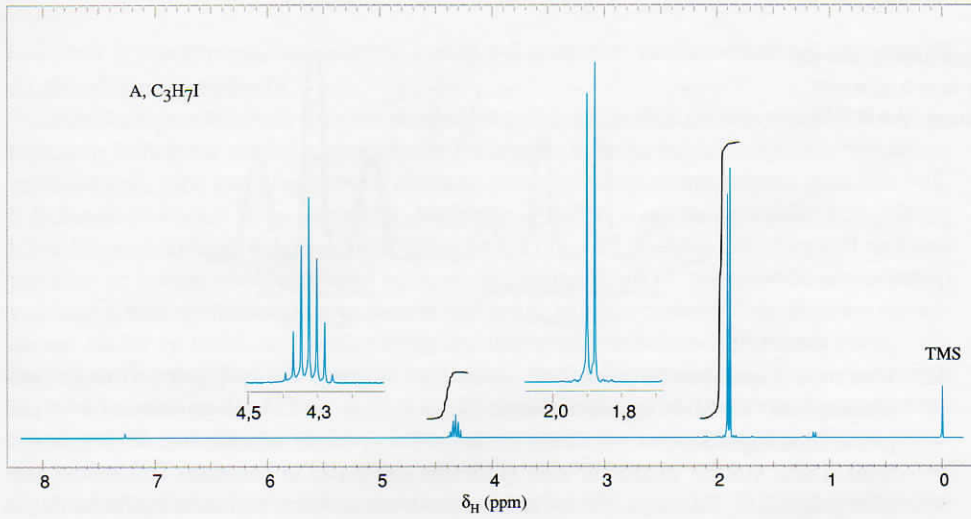
Bileşiklerin her birinde sadece iki eşdeğer olmayan proton grubu olduğu için, Şekil 9.20’de görülen spin yarılma şekillerini değerlendirmek oldukça kolaydır. Ancak bütün spektrumlarda, çok karmaşık spektrumlardaki yarılma şekillerini değerlendirmede bize yardımcı olan bir özellik bulunmaktadır. Bu özellik, **eşleşme sabitlerinin karşılıklı olarak eşit olmasıdır.**

Hertz cinsinden, pikler arasındaki mesafe eşleşme sabitinin değerini ifade eder. İkili, üçlü, dördü ve sonrası piklerin *aynı eşleşme sabitlerine* sahip olması, bunların birbirleriyle ilişkili olduğu anlamına gelir. Çünkü bu çokluların oluşması, onların karşılıklı olarak spin-spin eşleşmelerinden kaynaklanmaktadır ve bu bilgi spektrumların değerlendirilmesinde iyi bir şanstır.

Örneğin etil grubunun iki proton takımı, üçlü ve dördü olarak ortaya çıkar. Ancak bunun için, etil grubunun bağlı olduğu atomda hiç bir hidrojen atomu bulunmamalıdır. Etil grubuna ilişkin üçlü ve dördüdeki piklerin arasındaki mesafeler aynı olacaktır, çünkü bunların eşleşme sabitleri (J_{ab}) birbirine eşittir (Şekil 9.21).

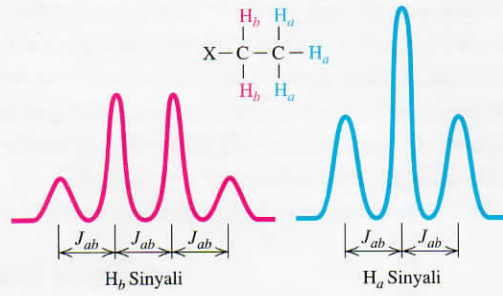
FT NMR yöntemlerinin mümkün kıldığı diğer bazı tekniklerle karmaşık spin yarılma ilişkilerinin kolayca anlaşılması mümkündür. COSY (Alt bölüm 9.11) adı verilen, $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ilişkilendirme spektroskopisi, bu tekniklerden biridir.

Proton NMR spektrumlarının başka özellikleri de vardır, ancak bunların, molekül yapısının aydınlatılmasına fazla bir katkısı yoktur.

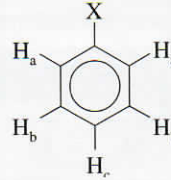


Şekil 9.20 Problem 9.8 için 300 MHz 1H NMR spektrumları. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca görülmektedir.

Şekil 9.21 Bir etil grubunun teorik olarak yarıma şekilleri. Gerçek bir örnek için etil bromürün spektrumuna bakınız (Şekil 9.19).

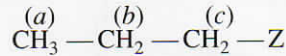


1. Kimyasal kaymaları birbirine çok yakın olan sinyaller örtüşebilirler. Örneğin, etil kloroasetatin 60 MHz spekturumunda (Şekil 9.22a), $\text{—CH}_2\text{Cl}$ grubunun birisi etil grubundan kaynaklanan dördtlünün en kenardaki pikinin tam üzerine denk gelmektedir. Daha yüksek manyetik alan şiddetine sahip (^1H 'in rezonans frekansına karşılık gelen 300, 500 veya 600 MHz'lik) spektrometrelerin kullanılması, daha düşük alan şiddetlerinde örtüşen sinyallerin birbirinden ayrılmasına izin vermektedir (buna bir örnek için bkz Şekil 9.22b).
2. Bitişik olmayan atomlarda bulunan protonlar arasında da spin-spin eşleşmesi olabilir. Bu uzun aralıklı eşleşme, sıklıkla, eşleşen protonları taşıyan atomların arasına π -bağlı atomların girdiği bileşiklerde ve esnek olmayan bazı halkalı moleküllerde görülür.
3. Aromatik grupların yarıma şekillerinin analiz edilmesi zordur. Monosüstitüe benzen halkası (fenil grubu) üç farklı tipte protona sahiptir. Bu protonların kimyasal



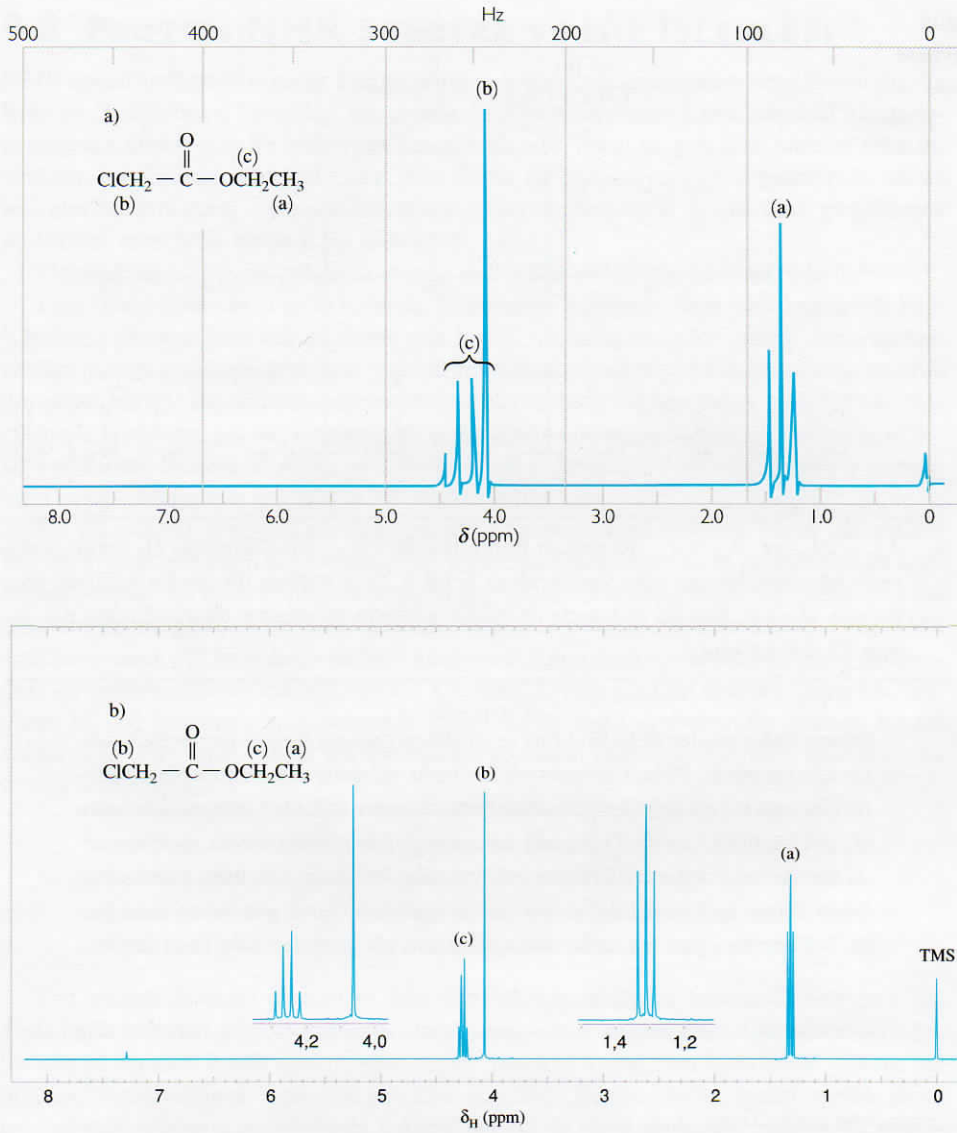
kaymaları birbirine çok yakın olabilir ve öyle ki fenil grubu birliye benzer bir sinyal verir. Ya da kimyasal kayma değerleri birbirinden çok farklı olur ve fenil grubunun sinyali, uzun aralıklı eşleşmeler nedeniyle karmaşık bir çoklu olarak ortaya çıkar.

Buraya kadar ele almış olduğumuz tüm ^1H NMR spektrumlarında, dikkatimizi sadece komşu karbonlarda bulunan iki eşdeğer proton grubunun etkileşmesiyle oluşan sinyal yarımlarına yoğunlaştırdık. Peki, ikiden fazla eşdeğer proton grubunun etkileştiği moleküllerde ne tür bir yarıma şekli ortaya çıkacaktır? Yer darlığımız nedeniyle, burada, bu soruyu tam olarak cevaplamamız mümkün değildir. Fakat uygun bir örnek üzerinde bu türden bir analizi kısaca ele alabiliriz. Örneğimiz 1-süstitüe propan olsun.



Burada üç tane eşdeğer proton grubu bulunmaktadır. CH_3 — ve $\text{—CH}_2\text{Z}$ gruplarında yer alan protonların nasıl bir sinyal yarımlarına sahip olacaklarına karar vermekte herhangi bir sorunumuz yoktur. Metil grubu sadece merkezdeki $\text{—CH}_2\text{—}$ grubunun iki protonuyla spin-spin eşleşmesine girer ve bunun sonucunda metil grubunun sinyali bir üçlü olarak ortaya çıkar. $\text{—CH}_2\text{Z}$ grubundaki protonlar da, benzer şekilde, sadece merkezdeki $\text{—CH}_2\text{—}$ grubunun iki protonuyla eşleşir ve bunlara ilişkin sinyal de bir üçlü olarak görünmelidir.

Fakat merkezî $\text{—CH}_2\text{—}$ grubundaki protonlar (b) ne tür bir sinyal verecektir? Bunlar (c) grubunun üç ve (a) grubunun iki protonuyla spin-spin eşleşmesine girerler. Üstelik

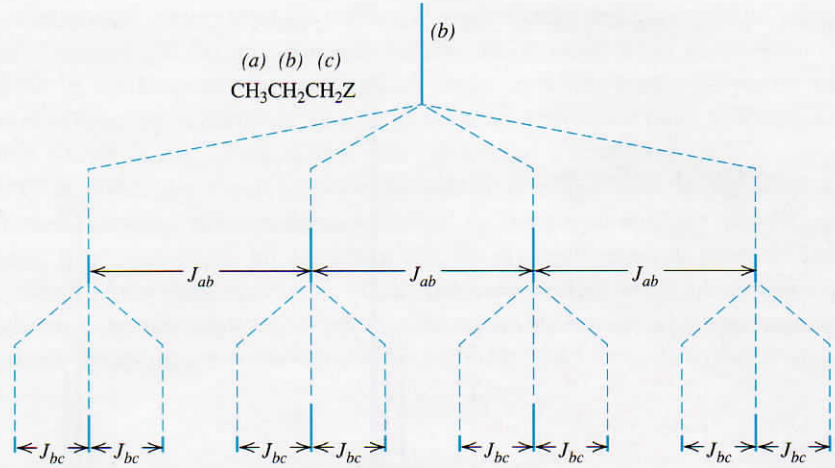


Şekil 9.22 (a) Etil kloroasetatın 60 MHz ^1H NMR Spektrumu. δ 4'teki sinyallerin örtüşmesine dikkat ediniz. (b) Etil kloroasetatın, 60 MHz de örtüşen sinyallerinin, daha yüksek alan şiddetindeki ayrılmasını gösteren 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Piklerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca gösterilmiştir.

(a) grubunun protonlarıyla (b) grubunun protonları birbirinin eşdeğeri değildir. Eğer J_{ab} ve J_{bc} eşleşme sabitleri oldukça farklı değerlere sahipse, bu durumda (b) protonlarının sinyali, önce üç (a) protonu tarafından bir dörtlüye ve sonra da bu dörtlünün çizgilerinin her biri, iki b protonu tarafından bir üçlüye yarılacaktır (Şekil 9.23).

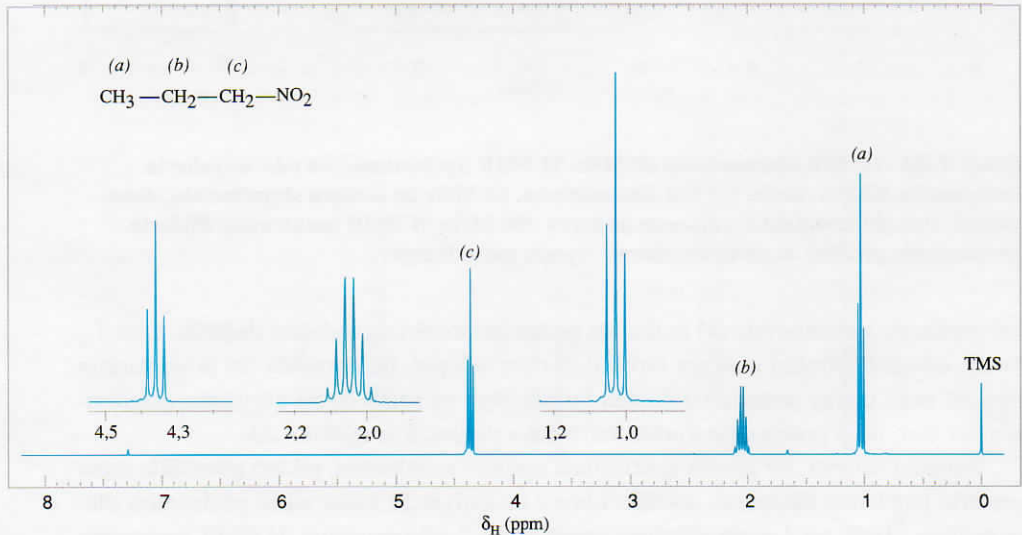
Bununla beraber, bir gerçek spektrumda eşleşme sabitlerinin, pikleri genellikle diğer piklerin tepelerine düşürecek şekilde olması nedeniyle 12 kadar pikin gözlenmesi olası değildir. Tipik bir 1-monosüstitüe propan olan 1-nitropropanın ^1H NMR spektrumu Şekil 9.24'te verilmiştir. Burada (b) protonlarının altı ana pike yarıldığını ve bunların her birinde de daha ileri yarılmanın çok hafif izlerini görmekteyiz.

Şekil 9.23 Burada olduğu gibi eğer J_{ab} J_{bc} 'den çok daha büyükse ($J_{ab} = 3J_{bc}$), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$ deki (b) protonlarının yarıma şekli de görüldüğü gibi oluşur.



Problem 9.9 ➤ $J_{ab} = 2J_{bc}$ ve $J_{ab} = J_{bc}$ durumları için $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$ bileşiğindeki H_b protonunun vereceği sinyalin kaç pike yarılabacağını Şekil 9.23'te verilen türden bir analizle gösteriniz. (İpucu: Her iki durumda da pikler piklerin tepelerine düşeceğinden pik sayısı 12 den az olur.)

Buraya kadar yapılan değerlendirme ve analizler, yalnızca *birinci derece spektrumlar* için geçerlidir. Birinci derece spektrumlarda, eşleşmiş olan sinyallerdeki piklerin kimyasal kayma değerleri arasındaki hertz cinsinden fark ($\Delta\nu$), eşleşme sabitinden (J) çok büyüktür ($\Delta\nu \gg J$). Burada tartışmayacağımız *ikinci derece spektrumlar* da ise, $\Delta\nu$ ve J değerleri birbirine çok yakındır ve durum çok daha karmaşıktır. İkinci derece spektrumlarda, birinci derece spektrum olarak göz önüne alındığında, beklenene göre pik sayısı daha çoktur ama pik şiddetleri daha fazla değildir.



Şekil 9.24 1-Nitropropanın 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca gösterilmiştir.

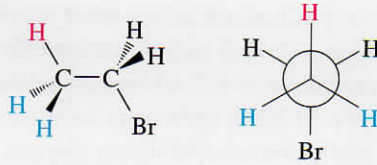
9.8 PROTON NMR SPECTRA VE HIZ İŞLEMLERİ

NMR spektrumlarının organik kimya problemlerine uygulanmasının öncülerinden J. D. Roberts (Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü), NMR spektrometrelerini, objektif kapak hızı nispeten düşük olan bir kameraya benzetmektedir. Nasıl ki, çok hızlı hareket eden cisimlerin fotoğrafları, objektif kapak hızı düşük bir kamerayla çekildiğinde elde edilen resimler bulanık çıkar, aynı şekilde, NMR spektrometreleriyle de çok hızlı gerçekleşen moleküler süreçlerin bulanık bir resmi elde edilir.

Organik molekülerde çok hızlı oluşan moleküler süreçlerin bazıları nelerdir?

Oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda, birbirlerine karbon-karbon birli bağlarıyla bağlı bulunan gruplar birli bağ etrafında çok büyük bir hızla dönerler (esnek olmayan halka sistemlerinde olduğu gibi, bazı yapısal sınırlamalar nedeniyle dönmenin engellendiği durumlar hariç). Bu nedenle, dönmeye izin veren birli bağlara sahip bileşiklerde elde ettiğimiz spektrum, sık sık, ortalama bir çevre içerisinde bulunan ayrı ayrı hidrojen atomlarını yansıtır. Burada ortalama çevreden kastımız, grupların dönmesi nedeniyle protonların sahip olduğu tüm çevrelerin bir ortalamasıdır.

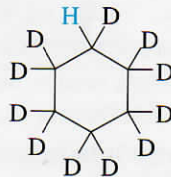
Bu etkinin bir örneğini görmek için etil bromürün spektrumunu tekrar ele alalım. Etil bromürün en kararlı konformasyonu, bütün grupların tam olarak çapraz olduğu konformasyondur. Bu konformasyonda, metil grubunun hidrojenlerinden biri (aşağıdaki yapıda kırmızı ile gösterilen), öteki ikisinden farklı bir çevrede bulunmaktadır. Eğer NMR spektrometresi, etil bromürün bu özel konformasyonunu algılayabilseydi, metil grubundaki bu proton, diğerlerinden farklı bir kimyasal kaymaya sahip olacaktı. Ama biz biliyoruz ki, etil bromürün spektrumunda (Şekil 9.19), metil grubunun üç protonu *bir tek sinyal* verir (bu sinyal, bitişik karbondaki iki protonun spin spin eşleşmesi nedeniyle bir üçlüye yarılmıştır).



Etil bromürün metil protonları, oda sıcaklığında, birbirine karbon-karbon birli bağıyla bağlı bulunan gruplar yaklaşık olarak saniyede 1 milyon kere döndüklerinden tek bir sinyal verirler. NMR spektrometresinin “objektif kapak hızı” böylesine yüksek bir dönüşü “fotoğraflamak” için çok ama çok düşüktür. Bunun yerine, spektrometre, metil protonlarını ortalama çevrelerinde fotoğraflar. Bu da metil grubunun bulanık bir resminin elde edileceği anlamına gelir.

Bileşiğin sıcaklığı düşürülürse birli bağ etrafındaki dönme hızı azalır. Yeterince düşük sıcaklıkta yapılan spektrum alma çalışmalarında, dönme hızındaki bu azalma molekülün değişik konformasyonlarını “görmemize” izin verir.

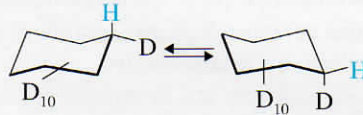
Bu olayın ve döteryumla işaretleme yönteminin yararının bir örneği sikloheksan ile undekadöteryosikloheksanın düşük sıcaklık ¹H NMR spektrumlarında görülebilir. (Bu deneyler, ilk defa Los Angeles Kaliforniya Üniversitesinde, NMR spektroskopisinin organik kimyaya, özellikle de konformasyon analizine, uygulanmasında bir diğer öncü olan F. A. L. Anet tarafından gerçekleştirilmiştir).



Undekadöteryosikloheksan

Oda sıcaklığında, sikloheksan bir tek sinyal verir. Çünkü değişik sandalye yapıları arasındaki dönüşüm çok hızlıdır. Bununla beraber düşük sıcaklıktaki sikloheksan çok karmaşık bir ^1H NMR spektrumu verir. Çünkü düşük sıcaklıkta konformasyonlar arası dönüşümler yavaştır ve bu durumda, aksiyal ve ekvatoryal protonlar farklı kimyasal kaymaya sahip olurlar ve çok karmaşık spin-spin eşleşmeleri ortaya çıkar.

– 100°C’da, undekadöteryosikloheksan eşit şiddetli iki sinyal verir. Bu sinyaller, aşağıda verilen iki sandalye konformasyonun aksiyal ve ekvatoryal hidrojen atomlarından kaynaklanır. Böylesine düşük bir sıcaklıkta bile, bu iki konformasyon arasında dönüşüm gerçekleşir. Ama dönüşümün hızı, NMR spektrometresinin her iki konformerini ayrı ayrı belirlemesine yetecek kadar düşüktür. [Döteryum atomunun çekirdeği protondan çok küçük bir manyetik momente sahiptir ve ^1H NMR spektrumunda soğurma sinyali vermez].

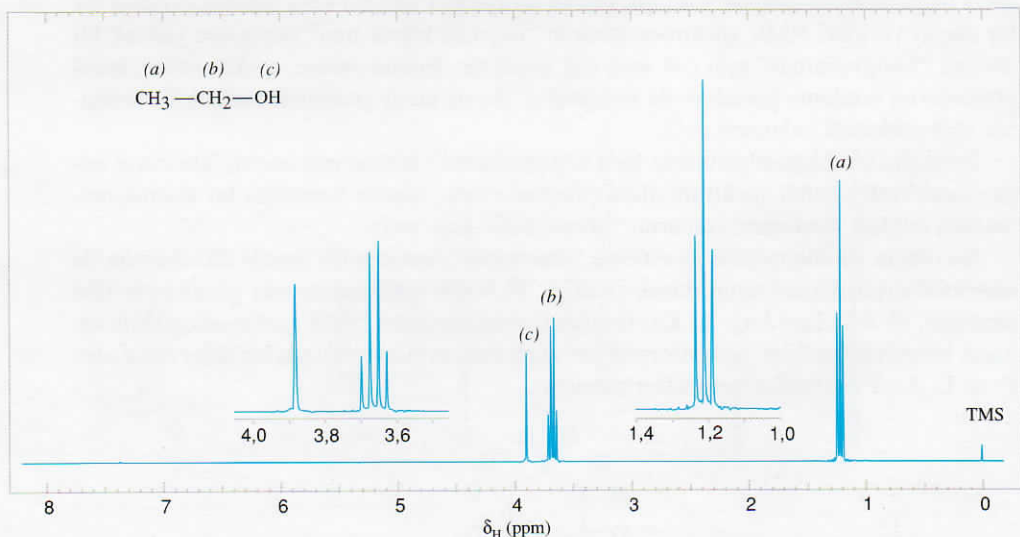


Problem 9.10

➤ Undekadöteryosikloksandan oda sıcaklığında ne tür bir ^1H NMR spektrumu elde etmeyi beklersiniz?

İki yapı arasındaki hızlı değişimin bir başka örneğini de etanolün ^1H NMR spektrumunda görmek mümkündür. Sıradan etanolün ^1H NMR spektrumunda, —OH protonu birli, —CH₂— protonları ise dörtlü olarak ortaya çıkar (Şekil 9.25). Yani, *bitişik atomlar üzerinde olmalarına karşın hidroksil —OH protonu ile —CH₂— protonları arasındaki eşleşmelerden kaynaklanan sinyal yarılmaları gözlenmez.*

Ama, eğer *çok saf* etanolün ^1H NMR spektrumu incelenirse —OH protonuna ilişkin sinyalin üçlüye —CH₂— grubu protonlarına ilişkin sinyalin ise sekiz pikten oluşan bir çokluğa yarıldığı görülecektir. Bu sonuçtan açıkça görüldüğü gibi, çok saf etanolde,



Şekil 9.25 Sıradan etanolün 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca gösterilmiştir.

hidroksil grubu protonunun spiniyle $-\text{CH}_2-$ grubunun protonlarının spinleri arasında bir eşleşme olmaktadır.

Hidroksil protonlarıyla metilen protonları arasında bir eşleşmenin olup olmayacağı, protonun belirli bir etanol molekülünde bulunma süresine bağlıdır. Çünkü oksijen ve azotta olduğu gibi, ortaklaşmamış elektron çiftlerine sahip elektronegatif atomlara bağlı bulunan protonlar hızla **kimyasal değişime** uğrarlar. Yani bu protonlar hızlı bir şekilde bir molekülden diğerine aktarılırlar. Ama çok saf etanolde bu kimyasal değişim yavaştır ve bunun sonucu olarak, spektrumda, hem hidroksil protonunun sinyalindeki yarılmayı, hem de hidroksil protonunun yol açtığı yarılmayı görebiliriz. Sıradan etanolde ise, asidik ve bazik safsızlıklar kimyasal değişimi katalizlerler; protonun moleküller arasındaki yer değiştirmesi öylesine hızlanır ki hidroksil protonu yarılmamış bir sinyal verir ve metilen protonlarının sinyali ise yalnızca metil grubunun protonlarıyla eşleşerek yarılır. Bu yüzden, bu tür hızlı değişimlerin **spin eşleşmemesine** yol açtığını söyleyebiliriz.

Spin eşleşmemesi, alkollerin, aminlerin ve karboksilik asitlerin ^1H NMR spektrumlarında görülür ve normal olarak OH ve NH protonlarının sinyallerinde yarıma gözlenmez.

Hızlı kimyasal değişime uğrayan protonlar (yani oksijen ve azota bağlı bulunanlar), bileşiğin D_2O içerisine konulmasıyla kolayca belirlenebilirler. Çünkü, bu protonlar çabucak döteryum ile yer değiştirirler ve spektrumdan bu protonların sinyalleri kaybolur.



Döteryum Değişimi.

9.10 KARBON-13 SPEKTROSKOPİSİ

9.10A ^{13}C NMR Spektrumlarının Yorumu

^{13}C Spektroskopisiyle ilgili çalışmalarımıza C-13 çekirdeğinden kaynaklanan spektrumların kendine has bazı özelliklerinin kısa bir incelemesiyle başlayacağız. Bu spektrumlar sıklıkla karbon manyetik rezonans (CMR) spektrumları ya da ^{13}C NMR spektrumları olarak da adlandırılırlar. Doğadaki karbonun sadece %1,1'i ^{13}C olmasına rağmen, ^{13}C 'ün verdiği NMR sinyalleri, organik bileşiklerin analizinde büyük öneme sahiptir. Öte yandan, doğadaki karbonun yaklaşık %99'unu oluşturan başlıca izotop karbon-12 (^{12}C), net bir manyetik spine sahip değildir ve bu nedenle NMR sinyali vermez. Genelde ^{13}C spektrumları bir çok bakımdan daha az karmaşıktır ve ^1H NMR spektrumlarına göre daha kolay yorumlanırlar.

9.10B Her Bir Farklı Karbon Atomu İçin Bir Pik

^{13}C NMR spektrumlarının bir özelliği de, **sıradan bir organik moleküldeki her bir farklı karbon için sadece bir tane ^{13}C NMR piki** elde edildiğinden spektrumları yorumlama işleminin büyük ölçüde kolay olmasıdır. Karbon-karbon spin eşleşmesi olmadığı için sinyallerin çoklu piklere yarılmaması söz konusu değildir. Oysa, ^1H NMR spektrumunda, protonların kendisine komşu bulunan (birkaç bağ üzerinden) diğer protonların her biriyle etkileştiğini ve her bir protona ilişkin sinyalin pik çoklukları şeklinde ortaya çıktığını hatırlayınız. ^{13}C spektrumlarında bitişik karbon atomları için durum böyle değildir. Çünkü 100 karbon atomundan sadece biri karbon-13 izotopudur (doğal bolluk %1,1). Bu durumda iki karbon-13 atomunun birbiriyle bitişik olma olasılığı, yaklaşık olarak, onbinde birdir ($\%1,1 \times \%1,1$). Bu da esasen, iki komşu karbon atomunun birbirlerinin sinyallerini pik çokluklarına dönüştürme olasılıklarını yok eder. ^{13}C çekirdeklerinin doğal bolluğunun düşüklüğü ve doğal olarak duyarlılığının az olması nedeniyle C-13 NMR spektrumları sadece puls FT NMR spektrometrelerinde alınabilir.


^{13}C NMR spektrumlarında karbon-karbon sinyal yarılmamasının olmamasına karşın karbona bağlı hidrojen atomları, ^{13}C NMR sinyallerini yaparak çoklu piklere dönüştüre-

bilirler. Ancak NMR spektrometresinde, proton – karbon arasındaki eşleşmeyi önleyen uygun aletsel parametreler seçilerek ^1H – ^{13}C eşleşmesinden kaynaklanan sinyal yarılmaları önlenebilir. Bu şekilde protonun etkisi yok edilmiş olan ^{13}C spektrumlarına, bütün türlerin proton – karbon etkileşimleri karbon sinyallerini etkilemediğinden, **genişband (BB) proton eşleşmesiz** spektrumu adı verilir. Bu yüzden tipik bir genişband eşleşmesiz ^{13}C spektrumunda, her bir tür karbon atomu için sadece bir pik elde edilir. ^{13}C NMR spektrumlarının pek çoğu, bu basitleştirilmiş eşleşmesiz tarzda elde edilir.

9.10C ^{13}C Kimyasal Kaymaları

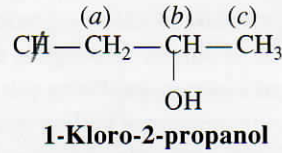
^1H spektrumlarında gördüğümüz gibi, verilen bir çekirdeğin kimyasal kayması o atomun etrafındaki bağlı elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bir atom etrafındaki düşük elektron yoğunluğu, atomu manyetik alana karşı **perdelemez** ve NMR spektrumunda sinyalin daha **düşük alanda** (daha yüksek ppm’de, solda) çıkmasına yol açar. Bir atom etrafındaki nispeten yüksek elektron yoğunluğu ise atomu manyetik alana karşı **perdeler** ve sinyalin, NMR spektrumunda daha **yüksek alanda** (daha düşük ppm’de, sağda) çıkmasına neden olur. Örneğin sadece karbon ve hidrojen atomlarına bağlı bulunan karbon atomları, etraflarındaki elektron yoğunluğu tarafından manyetik alana karşı nispeten perdelenirler ve bunun sonucu olarak bu tip karbon atomlarının pikleri ^{13}C NMR spektrumlarının daha yüksek alan bölgelerinde çıkar. Diğer taraftan, elektronegatif grupların bağlı bulunduğu karbon atomları, bu grupların elektron çekici etkilerinden dolayı manyetik alana karşı perdelenmezler ve bu nedenle pikleri NMR spektrumunun aşağı alan bölgesinde

Çizelge 9.2 Yaklaşık C-13 Kimyasal Kaymaları

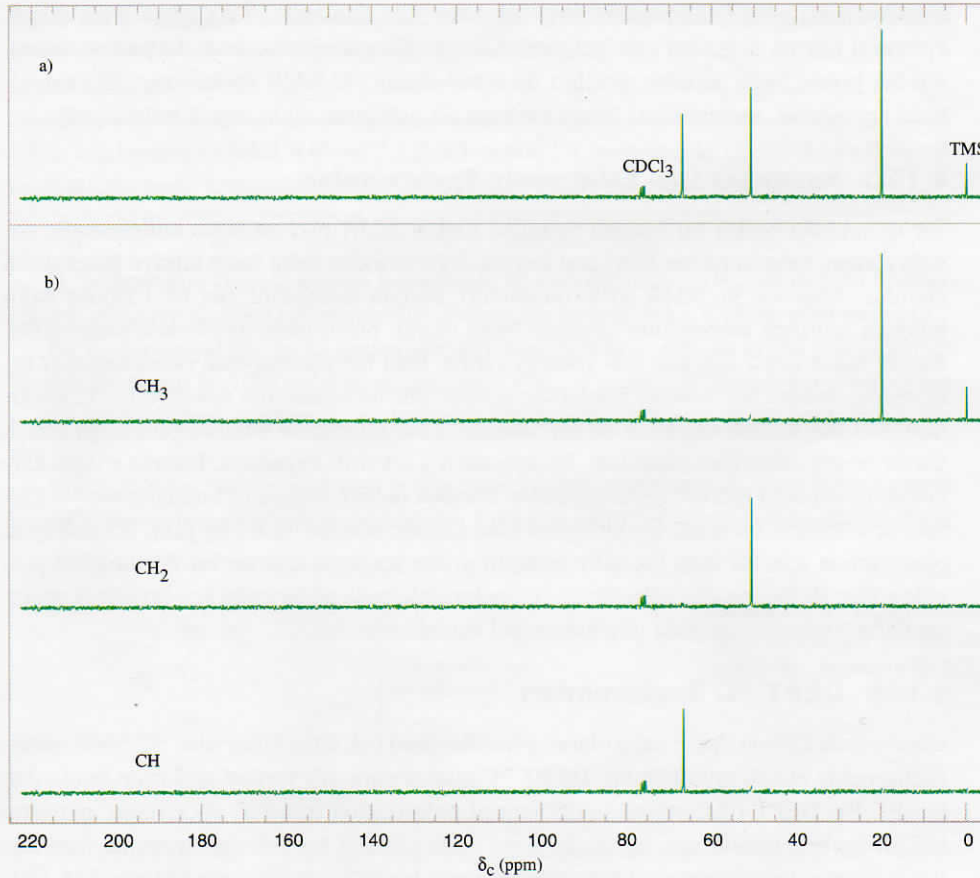
Karbon Atomu Tipi	Kimyasal kayma (δ , ppm)
1° Alkil, RCH_3	0–40
2° Alkil, RCH_2R	10–50
3° Alkil, RCHR_2	15–50
Alkil halojenür ya da amin, $\text{—}\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}\text{—X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ya da N—}$)	10–65
Alkol ya da eter, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—O}$	50–90
Alkin, $\text{—}\overset{\text{C}}{\text{C}}\equiv$	60–90
Alken, $\text{—}\overset{\text{C}}{\text{C}}=$	100–170
Aril, 	100–170
Nitriller, $\text{—}\overset{\text{N}}{\text{C}}\equiv\text{N}$	120–130
Amitler, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—N—}$	150–180
Karboksilik asitler, esterler, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—O}$	160–185
Aldehitler, ketonlar, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$	182–215

ortaya çıkar. Halojenler ve hidroksil grupları gibi elektronegatif gruplar ile diğer elektron çekici fonksiyonel gruplar, bağlı bulundukları karbon atomunun perdelenmesini engellerler ve bu yüzden bu tip karbonların sinyalleri, süstitüe olmayan karbonların sinyallerinden daha düşük alanda gözlenir. Farklı süstitüentler taşıyan karbon atomlarının yaklaşık kimyasal kaymalarını gösteren çizelgeler elde edilebilir. Çizelge 9.2 bunlara bir örnektir. [^{13}C NMR spektrumlarında da sıfır ppm noktasını gösteren referans standart yine tetrametilsilandır (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.]

^{13}C NMR spektrumlarının yorumlanmasında ilk örnek olarak, 1-kloro-2-propanol molekülünün ^{13}C spektrumunu (Şekil 9.26a) ele alalım.



Bu bileşik üç farklı karbon atomu içermektedir ve bu nedenle genişband eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumunda sadece üç pik elde edilir. Bu piklerin yaklaşık kimyasal kayma de



Şekil 9.26 (a) 1-Kloro-2-propanolun genişband proton eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumu. (b) Bu üç spektrum 1-kloro-2-propanolün DEPT ^{13}C NMR spektrumunu göstermektedir (bkz. Altbölüm 9.10E). (Bu, bir DEPT spektrumunun bu kitaptaki yalnızca tam gösterimidir. Diğer ^{13}C NMR şekilleri ise, DEPT ^{13}C spektrumundan C, CH, CH₂, veya CH₃ olarak belirlenen birbirine yakın piklerin her biri hakkındaki bilgiyi içeren genişband proton-eşleşmesiz spektrumlarını göstermektedir.)

ğerleri $\delta 20$, $\delta 51$, ve $\delta 67$ 'dir. Şekil 9.26'da bu piklere ek olarak $\delta 77$ 'de birbirine çok yakın piklerden oluşmuş bir pik grubu da görülmektedir. Çözücü olarak kullanılan döteryokloroformdan (CDCl_3) kaynaklanan bu pikler birçok ^{13}C NMR spektrumunda ortaya çıkmaktadır. Burada bizi ilgilendirmemesine rağmen, döteryokloroformdaki tek karbonun sinyalinin yarılarak üçlü pike dönüşmesi, karbona bağlı döteryum atomundan kaynaklanmaktadır ve bu pikler, ^{13}C spektrumlarının yorumlanmasında dikkate alınmalıdır.

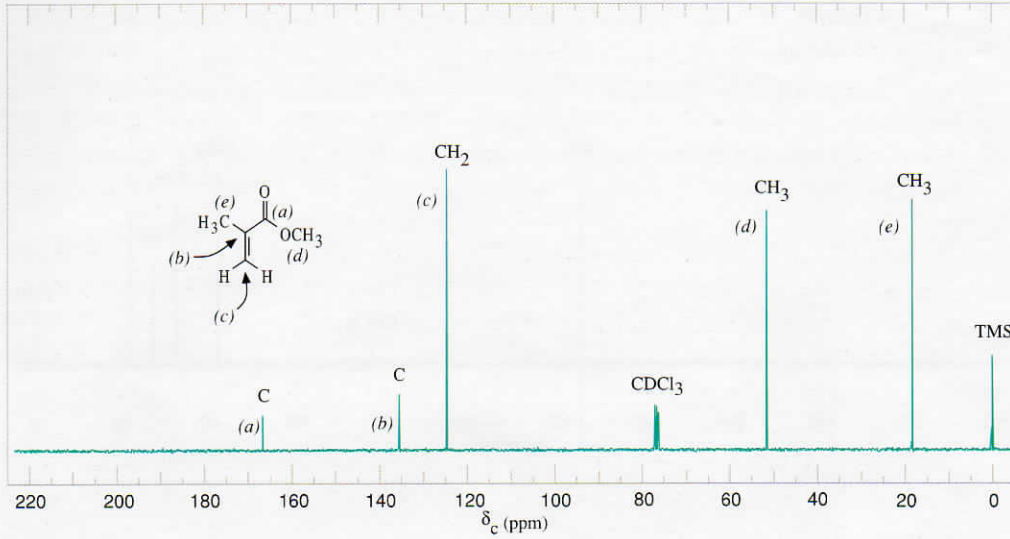
Görülebileceği gibi, 1-kloro-2-propanolün üç pikinin kimyasal kayma değerleri birbirinden yeterince farklıdır. Bu fark, her bir karbonun kendi çevresindeki elektronların dairesel dolanımının yarattığı perdeleme etkisinden kaynaklanmaktadır. Şimdi bir şeyi hatırlatalım: Bir karbonun etrafındaki elektron yoğunluğu ne kadar düşükse, o karbonun perdelenmesi o kadar zayıftır ve sinyali de o ölçüde düşük alanda ortaya çıkar. Hidroksil grubunun oksijen atomu çok elektronegatif ve çok etkin bir şekilde elektron çeker. Bunun sonucu olarak, —OH grubunu taşıyan karbon atomu aşırı derecede *perdelenme* özelliğine sahip olduğundan çok düşük alan bölgesinde, $\delta 67$, sinyal verir. Klor, oksijene göre daha az elektronegatif olduğundan bağlı bulunduğu karbonun sinyali daha yüksek alanda, $\delta 51$, ortaya çıkar. Metil grubu karbonu ise kendisine doğrudan bağlı bir elektronegatif grup bulunmadığından, çok daha yüksek alanda, $\delta 20$, sinyal verir. Tipik kimyasal kayma değerleri çizelgelerini (Çizelge 9.2 gibi) kullanarak, karbon atomlarının her birine bağlı bulunan grupları da temel olarak ^{13}C NMR spektrumundaki sinyallerin her birinin, moleküldeki hangi karbona ait olduğunu tayin etmek mümkündür.

9.10D Rezonans Dışı Eşleşmesiz Spektrumlar

Bir molekülün belirli bir karbon atomuna ilişkin NMR pikinin tayin edilmesinde, zaman zaman, tahmin edilen kimyasal kayma değerlerinden daha fazla bilgiye gereksinim duyulur. Ama iyi ki, NMR spektrometreleri, karbon atomlarını, her bir karbona bağlı bulunan hidrojen atomlarının sayısına bağlı olarak birbirinden ayırdedebilmektedirler. Bunun başarılması için pek çok yöntem vardır. Eski bir yöntem olan **rezonans-dışı eşleşmesiz** denilen bir yöntem bunlardan biridir. Bir rezonans-dışı eşleşmesiz ^{13}C spektrumunda, her karbon sinyali, o karbon atomunda kaç hidrojenin bulunduğuyla bağlı olarak yarılr ve pik çoklukları oluşturur. Bu konuda $n + 1$ kuralı uygulanır. Burada n ilgili karbonun üzerindeki hidrojenlerin sayısıdır. Bundan dolayı, hidrojeni bulunmayan bir karbon ($n = 0$) için bir birli, bir hidrojeni olan karbon için bir ikili (iki pik), iki hidrojeni olan karbon için bir üçlü (üç pik) ve metil grubu karbonu için ise bir dördü (dört pik) elde edilir. Rezonans-dışı eşleşmesiz ^{13}C spektrumlarında pikler çoğu kez örtüşerek spektrumların yorumlanmasında güçlüklerle yol açmaktadır.

9.10E DEPT ^{13}C Spektrumları

Günümüzde karbon tipine bağlı olarak yorumlanması çok daha kolay olan ^{13}C NMR spektrumları elde etmek mümkündür. **DEPT ^{13}C spektrumu** adı verilen spektrum bunlardan biridir. Bir DEPT (distortionless enhanced polarization transfer) spektrumu, gerçekte her bir karbon tipinin ayrı bir spektrumla ifade edildiği bir çok spektrumdan ibarettir. Böylece, tüm karbon tiplerini bir arada gösteren bir ^{13}C spektrumuyla birlikte, CH , CH_2 ve CH_3 karbonlarının her birinin tek tek spektrumları da elde edilir (bkz. Şekil 9.26b). Sonuç olarak bu yöntemle her bir karbon tipi kesin bir şekilde tayin edilebilir. **Bu noktadan sonra bu konuyla ilgili olarak ele alınacak tüm spektrumlarda, sınıflandırılmış dört DEPT spektrumunun tamamından çok, ele alınan molekülün DEPT spektrumundan sağlanan bilgiye göre işaretlenen ^{13}C pikleriyle ilgileneceğiz.**



Şekil 9.27 Metil metakrilatın genişband proton-eşleşmesiz ^{13}C spektrumu. DEPT ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler piklerin üzerinde verilmiştir.

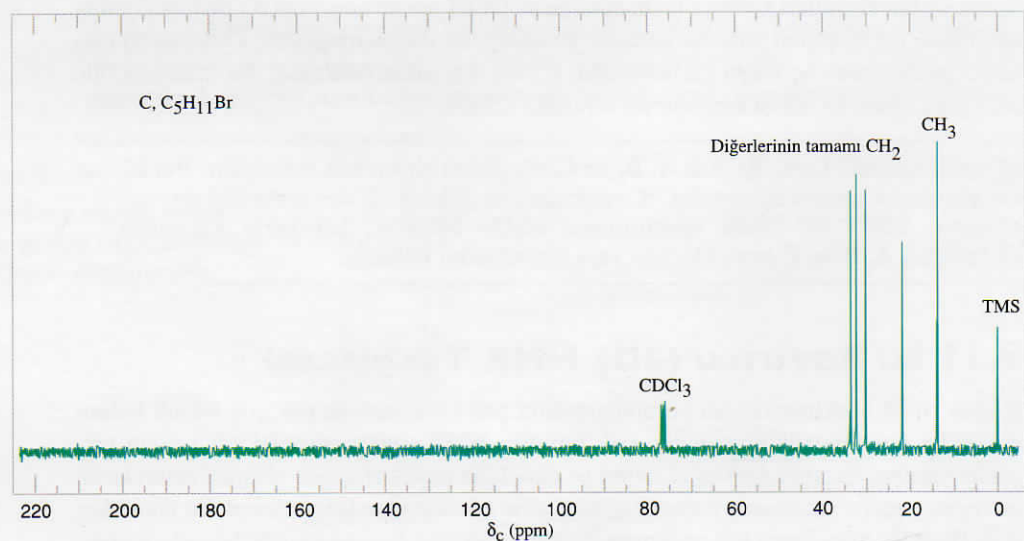
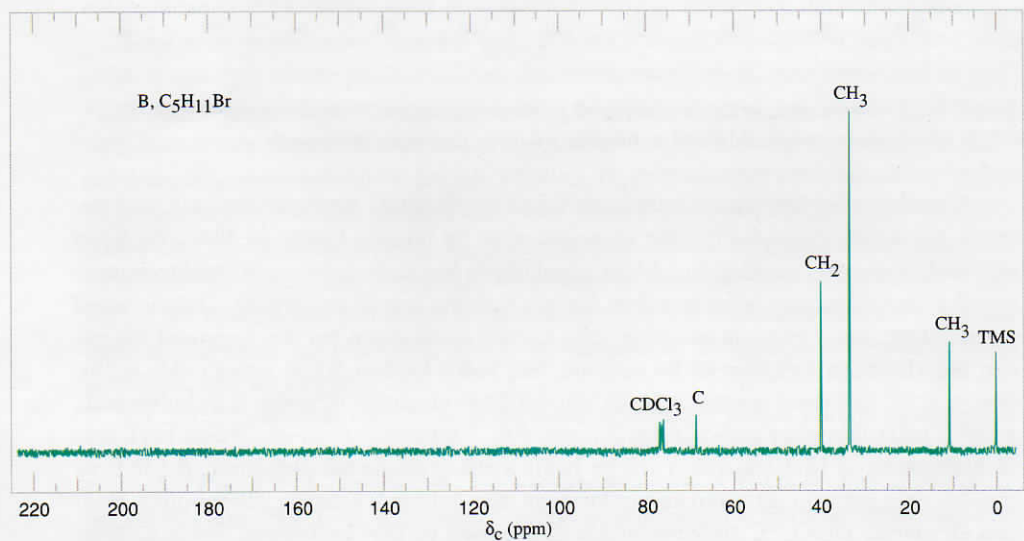
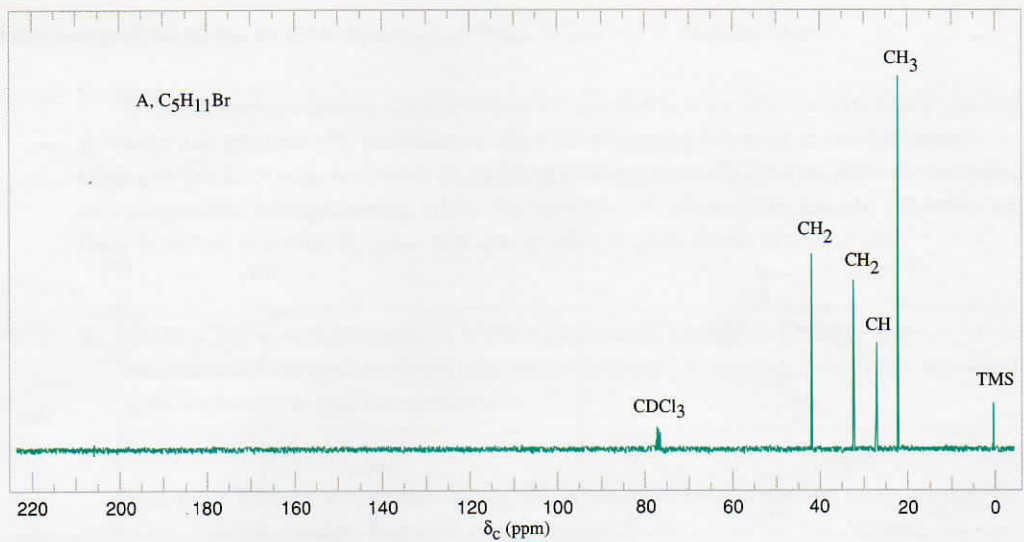
^{13}C spektrumlarının yorumlanmasında ikinci örnek olarak metil metakrilatın spektrumunu ele alalım (Şekil 9.27). (Bir monomer olan bu bileşik, Lucite ve Plexiglas ticari polimerlerinin çıkış maddesidir.) Metil metakrilatın beş karbon atomu ^{13}C spektrumunun çeşitli kimyasal kayma bölgelerindeki karbon tiplerini temsil etmektedir. Dahası, metil metakrilatın yapısı simetrik olmadığı için, karbon atomlarının her biri kimyasal bakımdan diğerlerinden farklıdır ve bu nedenle, beş farklı karbon NMR sinyali elde edilir. Yaklaşık ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin verildiği çizelgeyi (Çizelge 9.2) kullanarak, δ 167,3'teki pikin ester karbonili karbonuna, δ 51,5'teki pikin ester oksijenine bağlı metil karbonuna, δ 18,3'teki pikin C2'ye bağlı metil grubuna ait olduğunu; δ 136,9 ve δ 124,7'deki piklerin ise alken karbonlarından ileri geldiğini kolayca anlayabiliriz. Bunlara ek olarak, DEPT ^{13}C spektrumundan elde edilen verileri kullanarak, alken karbonlarına ilişkin sinyalleri kolayca tayin edebiliriz. DEPT spektrumu bize δ 124,7'deki pikin kesinlikle iki hidrojeni olan bir karbona ait olduğunu ifade etmektedir. Öyleyse bu pik, metil metakrilatın uç alken karbonu olan C3'ten kaynaklanmaktadır. Bu durumda, hiç hidrojeni olmayan alken karbonu da elbetteki C2'dir.

Molekül formülü $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}$ olan **A**, **B**, ve **C** bileşikler biribirinin izomeridir. Bunların genişband proton-eşleşmesiz ^{13}C spektrumları Şekil 9.28'de (sayfa 398'de) verilmiştir. DEPT ^{13}C NMR spektrumuna ilişkin bulgular, her pikin yakınında verilmiştir. **A**, **B** ve **C** bileşiklerinin yapı formüllerini bulunuz.

◀ **Problem 9.11**

9.11 İki Boyutlu (2D) NMR TEKNİKLERİ

Bugün NMR spektrumlarının yorumlanmasını çok kolaylaştıran pek çok teknik bulunmaktadır. Günümüzde kimyacılar, **çok boyutlu NMR spektroskopisi** adı verilen teknikler yardımıyla, spin-spin eşleşmeleri ve atomların molekül içinde oluşturdukları kesin *birleşme şekilleri* hakkında kolaylıkla bilgi elde edebilmektedirler. Ancak bu teknikler, puls (Fourier transform) tipi spektrometreleri gerektirir. En yaygın çok boyutlu teknikler, iki boyutlu NMR kullanır ve bu teknikler COSY, HETCOR ve benzeri başka isimlerle tanınırlar. [Hatta üç boyutlu teknikler (daha ötesi) de mümkündür, bununla birlikte,



Şekil 9.28 Problem 9.11'deki A, B ve C, bileşiklerinin genişband proton-eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumu. DEPT ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen bulgular piklerin üzerinde verilmiştir.

kullanılabilirliği hesaplama özellikleriyle sınırlıdır.] 2D NMR Spektrumlarında iki boyutluluk düşüncesi, spektrumun kağıt üzerinde öyle görüldüğü anlamına gelmez. Bunun yerine, değişken zaman aralıklarıyla gönderilen iki radyo frekans pulsu kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen verilerin yansıtılmasını ifade eder. Bu arada, yöntem birçok aletsel parametrelerin ayrıntılı bir şekilde uygulanmasını da gerektirir. Ancak, bu parametrelerin tartışılması ve çok boyutlu NMR spektroskopisinin dayandığı fizik bilgileri bu kitabın sınırlarının dışında kalmaktadır. Sonuç, yatay ve düşey eksenler boyunca yer alan alışılmış tek boyutlu bir NMR spektrumu ve grafiğin x - y alanında gözlenen bir ilişkilendirme pikleri grubudur.

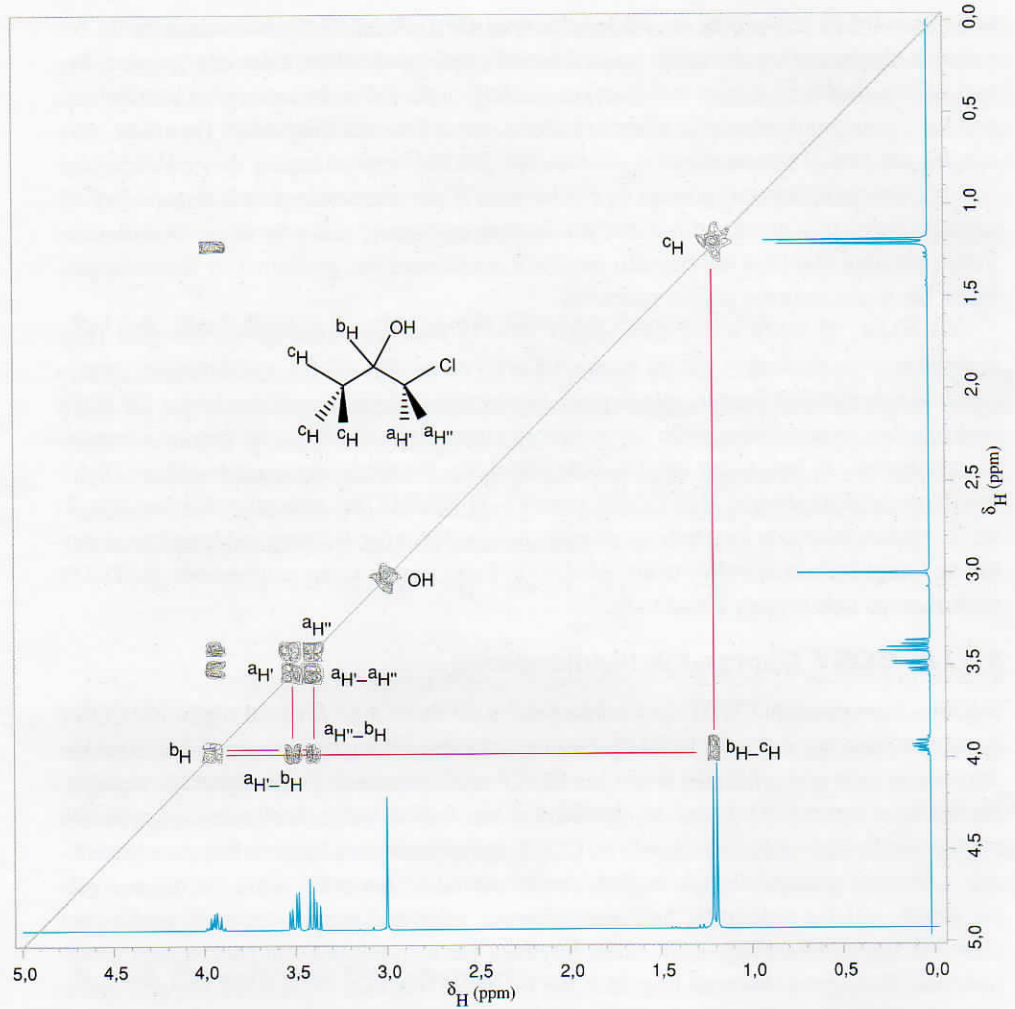
2D NMR, ^1H NMR'a uygulandığında **^1H - ^1H ilişkilendirme spektroskopisi** (İng. correlation spectroscopy) (ya da kısaca **COSY**) adını alır. COSY spektrumları, proton - proton eşleşme ilişkilerinin anlaşılmasında olağanüstü faydalı spektrumlardır. 2D NMR spektrumları ayrıca, hidrojenler ve bu hidrojenlerin bağlı oldukları *karbonlar* arasındaki eşleşmeleri de belirtecek şekilde elde edilebilir. Bu durumda **heteronükleer ilişkilendirme spektroskopisi (HETCOR veya C - ^1H HETCOR)** adını alır. Tek boyutlu ^1H ve ^{13}C spektrumlarında bazı belirsizliklerin olduğu durumlarda, hangi piklerin hangi proton ve hangi karbon atomlarına ait olduğunun kesin olarak tayin edilmesinde HETCOR spektrumları çok faydalı olmaktadır.

9.11A COSY Çapraz-Pik İlişkilendirme

1-Kloro-2-propanolün COSY spektrumu Şekil 9.29'da (s. 400'de) verilmiştir. Bir COSY spektrumunda, tek boyutlu ^1H NMR spektrumu yatay ve düşey eksenlerin her ikisi boyunca ayrı ayrı gösterilir. Bu arada bir COSY spektrumunun x - y bölgesi bir topografik haritaya benzer. O kadar ki, kendimizi bir dağlık bölge haritasının eş yükselti çizgilerine bakıyor gibi hissedebiliriz. COSY spektrumunun köşegeni boyunca görünümü, 1-kloro-2-propanolün tek boyutlu spektrumundaki her piki, sanki bir dağmış gibi ele alarak, onların topografik haritasını çizmişiz gibidir. Köşegen üzerinde verilen her pikin tek boyutlu karşılığı, ilgili eksen boyunca yer alan tek boyutlu spektrumda görülmektedir. Köşegende bulunan bu pikler, her bir eksen boyunca yer alan tek boyutlu spektrumdaki piklerden elde edilenlere göre, daha yeni bilgi sağlamazlar.

Bununla beraber, COSY spektrumundan önemli ve yeni bilgiler sağlanır. Ancak bu, köşegendeki pikler yerine, köşegen dışında yer alan ve "çapraz pikler" adı verilen ilişkilendirme pikleri ("dağlar") yoluyla olur. Eğer verilen bir çapraz pikten başlayarak, her bir spektrum eksenine paralel olmak üzere köşegene uzanan iki dikey çizgi çizilirse, bu çizgilerin köşegen üzerinde kestiği pikler, birbiriyle eşleşen piklerdir. Bu yüzden tek boyutlu spektrumda, birbiriyle eşleşen köşegen piklerin tam altında yer alan pikler de birbirleriyle eşleşirler. Köşegenin üst tarafında yer alan çapraz pikler ise, alt taraftakilerin ayna görüntüsüdür; o nedenle bunlar fazladan bilgidir ve spektrumun yorumlanmasında sadece köşegenin bir tarafındaki bilgi gereklidir. x - y Alanındaki çapraz pik ilişkilendirmeleri COSY spektrumunun elde edilmesinde kullanılan aletsel parametrelerin bir sonucudur.

Şimdi 1-kloro-2-propanolün COSY spektrumunu açık ve anlaşılır kılan eşleşme ilişkilerini daha yakından inceleyelim (Şekil 9.29). (Gerçi, 1-kloro-2-propanol için sıradan tek boyutlu spektrumlarındaki eşleşme ilişkilerini yorumlamak çok daha kolaydır ama bu molekül, COSY spektrumlarının yorumlanmasında çok iyi bir başlangıç oluşturur.) Eşleşme ilişkilerini incelemeye başlamak için, önce COSY spektrumunda bir başlangıç noktası seçilir. Tek boyutlu spektrumda tayin edilmesi nispeten kolay olan bir pik iyi bir referans noktasıdır. Bu bileşik için, 1,2 ppm'deki metil grubundan ileri gelen ikili gayet açık ve kolay tayin edilebilen bir piktir ve referans noktası olarak çok uygundur.



Şekil 9.29 1-Kloro-2-propanolün COSY spektrumu.

Eğer köşegende bu metil ikilisine karşılık gelen (Şekil 9.29'da cH olarak işaretlenen ve her iki eksendeki tek boyutlu metil ikilisinin tam üstünde yer alan) piki bulursak, buradan köşegen dışındaki $x - y$ alanında yer alan ilişkilendirme pikini ($bH - cH$ olarak gösterilen) kesecek şekilde düşey eksene hayali bir paralel çizgi çizebiliriz. Buradan, köşegen piklerini kesecek şekilde geriye doğru hayali dikey bir çizgi çizilir.

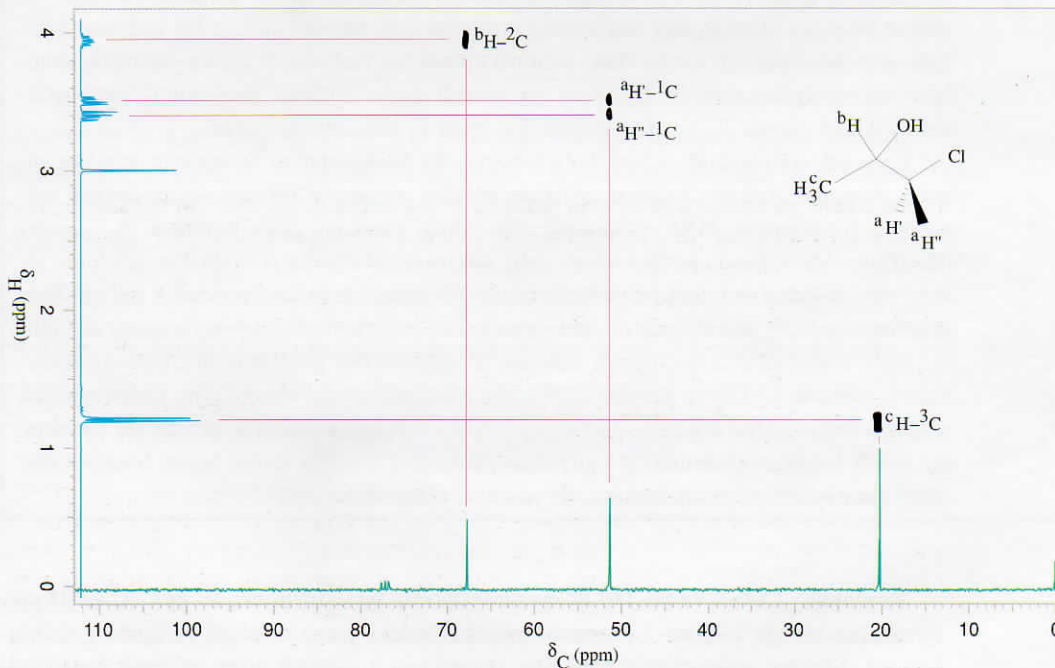
Bu kesişme noktasında yer alan bu köşegen pikinin, 3,9'daki tek boyutlu spektrum pikinin tam üstüne denk geldiğini görebiliriz. Böylece 1,2'deki metil hidrojenlerinin, sinyali δ 3,9'da gözlenen hidrojenle eşleştiği anlaşılır. Şimdi bu noktada açıkça görülmektedir ki, δ 3,9'da gözlenen pikler, 1-kloro-2-propanolün alkol karbonundaki hidrojenlerden ($C2'$ 'deki bH protonu) ileri gelmektedir.

δ 3,9'daki köşegen pikine geri dönelim. Bu noktadan yatay eksene çizilen paralelin δ 3,4 ve δ 3,5 arasında kestiği bir çapraz pik çifti bulunmaktadır. Bu çapraz piklerin her birinden ($aH' - bH$ ve $aH'' - bH$) köşegene doğru geri gidersek, δ 3,9'da gözlenen sinyali veren hidrojenin, δ 3,4 ve δ 3,5'te gözlenen sinyalleri veren hidrojenlerle eşleştiği görülebilir. Böylece, δ 3,4 ve δ 3,5'te sinyal veren hidrojenlerin klorun bağlı olduğu karbon atomundaki hidrojen atomları (aH' ve aH'') olduğu anlaşılır. Hatta, aH' ve aH'' nin çapraz piklerine ve onların hemen üzerindeki köşegen piklerine bakılarak bu hidrojenlerin de birbirleriyle eşleştiği görülebilir. Görüldüğü gibi, COSY spektrumundan hangi hidrojen atomlarının birbiriyle eşleştiğini kolayca anlayabiliriz. Sonuç olarak, referans noktasından başlayarak, bir molekülün "etrafında yürüyüş" yapabilir, COSY spektrumu üzerinde ilerlerken molekülün karbon iskeleti boyunca komşu eşleşme ilişkilerini izleyebiliriz.

9.11B HETCOR Çapraz-Pik ilişkilendirmeleri

Bir HETCOR spektrumunda, iki eksenden biri boyunca ^{13}C spektrumu öteki boyunca da ^1H spektrumu gösterilir. Bu iki tip spektrumun birbiriyle ilişkisini gösteren çapraz pikler ise $x-y$ alanında yer alır. Bir HETCOR spektrumundaki çapraz pikler, özellikle, bir molekülde hangi hidrojen atomunun hangi karbon atomuna, veya tersi, bağlı olduğunu göstermektedir. Bu çapraz pik ilişkilendirmeleri HETCOR spektrumunun elde edilmesinde kullanılan aletsel parametrelerin bir sonucudur. HETCOR spektrumunun $x-y$ bölgesinde, COSY spektrumunda gördüğümüz gibi bir köşegen spektrum bulunmaz. Onun yerine sadece çapraz pikler bulunur ve $x-y$ alanında verilen bir çapraz pikten her iki eksene hayali paralel çizgiler çizilirse bunların ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarının yer aldığı eksenleri kestiği noktada, birbiriyle eşleşen (ve birbirine bağlı) H ve C atomlarına karşılık gelen sinyallere ulaşılır. Bu nedenle, bir moleküldeki hangi hidrojen atomunun hangi karbon atomuna bağlı bulunduğu HETCOR spektrumuyla kolayca anlaşılabilir.

Şimdi 1-kloro-2-propanolün HETCOR spektrumuna (Şekil 9.30) bir göz atalım. COSY spektrumunu yorumlamış olduğumuz için moleküldeki hangi protonun ^1H spektrumundaki hangi piki ürettiğini kesin olarak biliyoruz. Şimdi, düşey ekseninde yer alan proton spektrumundaki δ 1,2 ppm'de gözlenen metil ikilisinden $x-y$ alanındaki ilişkilendirme pikine hayali bir çizgi çizilirse ve daha sonra üzerinde ^{13}C spektrumunun yer aldığı yatay eksene dikey olarak inilirse, 20 ppm'de gözlenen ve 1-kloro-2-propanolün metil karbonundan (C3) kaynaklanan ^{13}C pikine ulaşılır. Aynı şekilde, ^1H NMR spektrumunda 3,9 ppm'de gözlenen molekülün alkol karbonundaki (C2) protona ilişkin pikten hareket edilerek, ^{13}C spektrumunda 67 ppm'de gözlenen ve alkol karbonundan (C2) ile gelen pike ulaşılır. Son olarak da, ^1H NMR spektrumunda 3,4–3,5 ppm'de gözlenen, klorun bağlı bulunduğu (C1) karbondaki iki hidrojenin pikinden çapraz pike ve oradan da δ 51 deki ^{13}C (C1) pikine ulaşılır.



Şekil 9.30 1-Kloro-2-propanolün $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HETCOR spektrumu. ^1H NMR Spektrumu mavi ve ^{13}C spektrumu yeşil renkle gösterilmiştir. $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ çapraz pikleriyle tek boyutlu spektrumların ilişkilendirilmeleri kırmızı çizgi ile belirtilmiştir.

Tıpta Manyetik Rezonans Görüntüleme



Manyetik rezonans görüntülemeyle elde edilen bir görüntü.

^1H NMR spektroskopisinin bugün tıptaki en önemli uygulaması, **manyetik rezonans görüntüleme** ya da **MRI** (İng. magnetic resonance imaging) adı verilen tekniktir. X-ışınlarının aksine MRI'nın büyük avantajı, bu teknikte, tehlikeli iyonlaştırıcı ışımanın kullanılmaması ve görüntülemeye kontrast oluşturmak için, potansiyel olarak zararlı bir takım kimyasalların vücuda verilmesine gerek duyulmamasıdır. MRI tekniğinde hastanın bedeninin incelenecek kısmı kuvvetli bir manyetik alan içine yerleştirilir ve radyo frekans enerjisiyle ısılanır.

Tipik bir MRI görüntüsü, yandaki şekilde görülmektedir. Böyle bir görüntünün elde edildiği alet, incelenen doku parçalarının uyarılmasında puls yöntemini kullanır (Altbölüm 9.3) ve bulguları da Fourier Transformasyon tekniğiyle görüntüye dönüştürür. Görüntünün farklı bölgelerindeki parlaklıklar iki şeyle ilgilidir.

Bu konuda ilk etken, söz konusu bölgede bulunan dokudaki proton sayısıdır. İkinci etken ise, protonların **durulma süreleri** denilen durumdan ileri gelir. Protonlar, rf enerji pulsuyla uyarılarak bir üst enerji düzeyine çıktıklarında belirli bir enerji soğurmuş olurlar. Bunlar ikinci bir pulsle uyarılmadan önce, düşük enerjili spin durumlarına geri dönmek için bu enerjiyi geri vermek zorundadırlar. Çekirdeklerin enerji kaybettikleri bu işleme **durulma** ve bu işlemin gerçekleştiği zamana da durulma süresi adı verilir.

Protonlar için iki temel durulma şekli bulunmaktadır. Bunlardan biri, *spin-örgü durulması* denilendir ve bunda fazla enerji, çevrede (veya örgüde) bulunan komşu moleküllere aktarılır. Bu işlemin gerçekleşmesi için gereken süreye T_1 denir ve bu, spin sisteminin çevresiyle ısısal dengeye gelmesi için gerekli sürenin karakteristiğidir. Katılarda bu süre (T_1) saatler boyunca olabilir. Saf sıvı sudaki protonlar için bu süre sadece bir kaç saniyedir. *Spin-spin durulması* adı verilen öteki durulma tipinde ise, fazla enerji hemen yakındaki atomların çekirdeklerine aktarılır. Bu işlem için gerekli süreye T_2 denir. Sıvılarda T_2 'nin büyüklüğü yaklaşık olarak T_1 'e eşittir. Ancak, katılarda T_1 çok daha uzundur.

Yumuşak dokulardaki değişik bölgeler arasında kontrastlar yaratmak için durulma süreleri arasındaki farkları kullanan, rf ısıma pulsları arasındaki zamana dayalı değişik teknikler geliştirilmiştir. MRI yöntemiyle elde edilen yumuşak doku kontrastı, X - ışınları tekniğiyle elde edilenden doğal olarak daha yüksektir. Manyetik görüntüleme yöntemi, tümör, yara ve ödemlerin belirlenmesinde büyük bir etkinlikle kullanılmaktadır. Bu teknikteki gelişmeler hızla sürmektedir ve yöntem proton sinyallerinin gözlenmesiyle sınırlı değildir.

Tıbbi araştırmaların bir önemli alanı da ^{31}P sinyallerinin gözlenmesine dayanmaktadır. Adenin trifosfat (ATP) ve adenin difosfat (ADP) örneklerinde olduğu gibi, fosfat esterleri şeklinde fosfat içeren bileşikler (Altbölüm 11.12), pek çok metabolik süreçte yer almaktadır. NMR'a dayanan tekniklerin kullanıma girmesiyle, araştırmacılar, bugün hücresel metabolizmanın izlenmesinde zararsız bir yöntemle sahip olmuşlardır.

Böylelikle, COSY ve HETCOR spektrumlarının birleştirilmesiyle, tüm ^{13}C ve ^1H piklerinin her birinin 1-kloro-2-propanol molekülündeki hangi hidrojen ve karbon atomlarına ait oldukları açıkça tayin edilebilir. (Gerçi biz, 1-kloro-2-propanol basit örneğinde COSY ve HETCOR verileri olmaksızın da, moleküldeki protonlara ilişkin tayin işlemlerini bütünüyle yapabiliştik. Ancak pek çok bileşik için 2D NMR tekniklerinin yar-dımı olmaksızın yapının tayini oldukça zordur.)

9.12 KÜTLE SPEKTROMETRİYE GİRİŞ

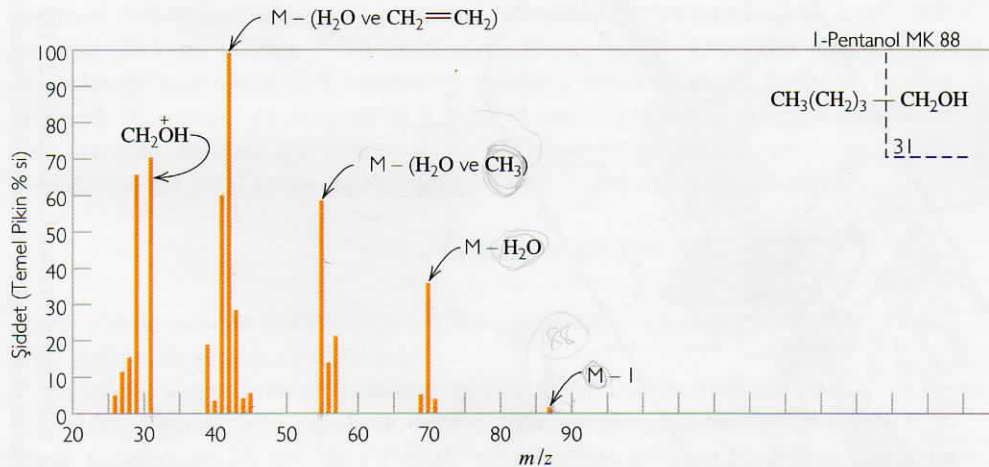
Bir kütle spektrometresi, bir molekülün yapısında bulunan parçacıkların bir spektrumunu oluşturur. Kütle spektrumu, İR (Altbölüm 2.16) ve NMR (Altbölümler 9.3 – 9.11) tekniklerinde olduğu gibi elektromanyetik ışımayla ilişkili bir spektrum değildir. Aksine kütle spektrumu, bir molekülün, o molekülden oluşan parçacıkların ya da her ikisinin de formül kütlelerine karşılık gelen iyon kütlelerinin bir spektrumu veya grafiğidir. Tipik bir kütle spektrumu Şekil 9.31’de verilmiştir. Bir kütle spektrumunun x -ekseni boyunca yer alan pikler, kütle spektrumu alınan bileşiğin molekülünden oluşan parçacıkların kütle dağılımına karşılık gelir. Bu piklerin y -ekseni ölçeğinde değerlerini bulan yükseklikleri ise, spektrumu alınan molekülden oluşan her bir iyonun bağıl miktarlarını ifade eder. Her bir iyonun kütle ve bağıl miktarına ilişkin bulgular, bize molekülün yapısı hakkında pek çok bilgi sağlar. Bu moleküler iyonlar ile parçacık iyonların, geleneksel elektron çarpma (EI) kütle spektrometresinde nasıl oluştuklarını bundan sonraki kısımda göreceğiz.

9.13 KÜTLE SPEKTROMETRESİ

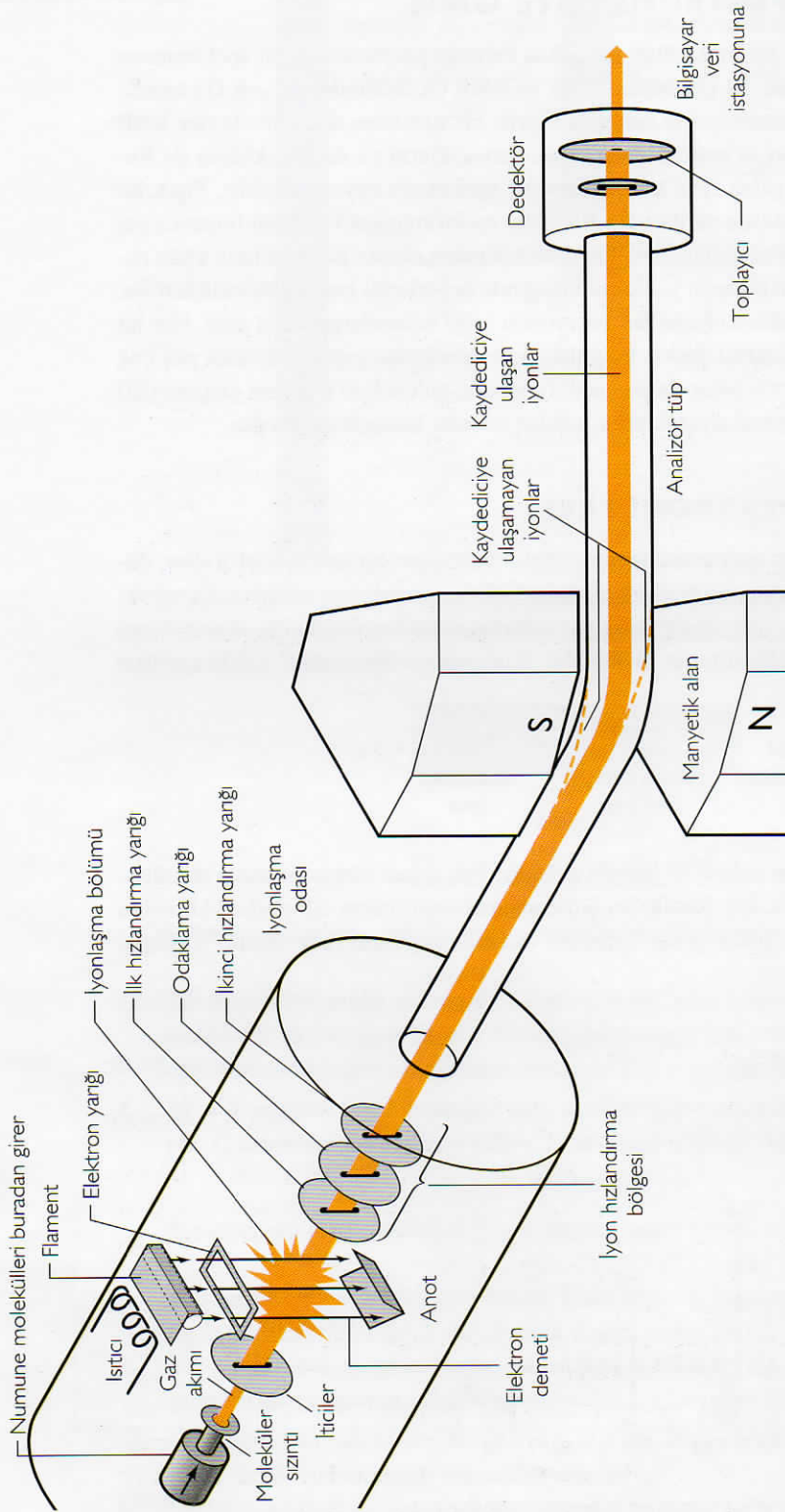
Bir elektron çarpma kütle spektrometresinde (Şekil 9.32), gaz halindeki moleküller, düşük basınç altında, yüksek enerjili elektron demetiyle bombardıman edilirler. Genellikle, elektron demetinin enerjisi, 70 eV (elektron volt) tur ve bu bombardıman, moleküldeki elektronlardan birini uzaklaştırarak **moleküler iyon** adı verilen pozitif yüklü iyonları oluşturabilir.



Oluşan moleküler iyon sadece bir katyon değildir. Tek sayıda elektrona sahip olduğundan aynı zamanda bir radikaldir. Radikaller çiftlenmemiş elektronlara sahiptirler (Altbölüm 3.1A). Bu nedenle, bu gruba giren iyonlara *radikal katyonlar* adı verilir. Örneğin

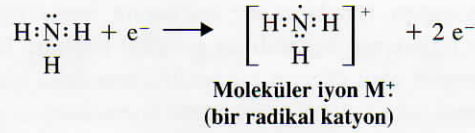


Şekil 9.31 1-Prapanolün kütle spektrumu (Silverstein, R. M.; Webster F.X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed.; Wiley: New York, 1998; s 19'dan uyarlanmıştır.)



Şekil 9.32 Kütle spektrometresi. CEG model 21-103 ün şematik diyagramı. Değişik kütle/yük (m/z) oranlarındaki iyonları kaydediciye sevkeden manyetik alan kâğıt düzlemine diktir. (Holum, J.R. *Organic Chemistry: A Brief Course*; Wiley: New York, 1975'ten izin alınarak kullanılmıştır.)

bombardımana maruz kalan molekül bir amonyok molekülüdür ve aşağıdaki tepkime meydana gelir.

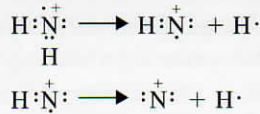


9.13A Parçalanma

70 eV ($\sim 6,7 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$)luk bir enerjiye sahip olan elektron demeti, sadece molekül-lerden elektron çıkarmakla ve moleküler iyonları oluşturmakla kalmaz. Artakalan önemli ölçüdeki enerjisini de moleküler iyonlara aktarır. Ancak, bu işlem sırasında oluşan moleküler iyonların tümü aynı miktarda enerjiye sahip değildirler. Ama yine de pek çoğunun sahip olduğu enerji, bir kovalent bağın kırılması için gerekli olan miktardan ($200 - 400 \text{ kJ mol}^{-1}$) daha fazladır ve bu moleküler iyonlar, oluşmalarından kısa bir süre sonra *parçalara ayrılmaya* başlarlar. Bu parçalanma, her bir moleküler iyonun kendi doğasına bağlı olarak değişik şekillerde gerçekleşebilir. Daha sonra göreceğimiz gibi (Altbölüm 9.16), moleküler iyonun parçalanma şekli, karmaşık moleküllerin yapısı hakkında çok faydalı bilgiler verebilir. Nispeten basit bir molekül olan amonyak molekülünde bile, parçalanma pek çok yeni katyon oluşturabilir. Örneğin, moleküler iyonlardan bir hidrojen atomu atılarak NH_2^+ katyonu oluşur.



Bu NH_2^+ katyonu da bir hidrojen atomu kaybederek NH^+ oluşturabilir ve aynı yol izlenerek N^+ katyonuna ulaşabilir.



9.13B İyonların Sınıflandırılması

Kütle spektrometresi, daha sonra katyonları kütle/yük ya da m/z temelinde *sınıflandırır*. Pratik olarak, tüm iyonların yükü +1 kabul edildiğinden aslında bu sınıflandırma katyonların kütlelerine göre yapılmaktadır. Geleneksel kütle spektrometresinde bu işlem, iyonların bir seri yarıklar boyunca hızlandırılmasından sonra, iyon demetinin eğik bir boruya (bkz. yine Şekil 9.32) gönderilmesiyle gerçekleştirilir. Bu eğri boru değişken bir manyetik alan içinden geçmekte ve manyetik alan, boru içinde ilerleyen iyonları etkilemektedir. Verilen bir andaki kuvvetine bağlı olmak üzere, manyetik alan, belirli bir m/z oranına sahip iyonların izledikleri yolun eğriliğinin, içinde ilerledikleri borunun eğriliğiyle aynı olmasını sağlar. İşte bu yüzden söz konusu iyonlar “kaydediciye” ulaşabilirler. Çünkü bu iyonlar, öteki yarıktan geçerler ve iyon şiddetinin elektronik olarak ölçüldüğü bir iyon toplayıcısına çarparlar. İyon şiddeti, belli bir m/z oranına sahip iyonların bağlı bolluğunun basit bir ölçüsüdür. Bazı kütle spektrometreleri çok duyarlıdır ve bunlar dedektörlerine ulaşan *tek bir iyonu* bile belirleyebilmektedirler.

Aslında, iyonların gerçek sınıflandırılması manyetik alan içerisinde gerçekleşir. Bunun nedeni ise, manyetik alanda ilerleyen yüklü taneciklerin izleyeceği yolun fizik ku-

rallarınca belirlenmesidir. Genel bir söylemle, manyetik alan, kendi içinde ilerleyen yüklü taneciklerin bir daire parçasıyla temsil edilen eğri bir yol izlemelerine neden olur. Bu dairesel yolun eğrilik yarıçapı, iyonların m/z oranlarına, manyetik alanın büyüklüğüne (tesla cinsinden, B_0) ve uygulanan hızlandırıcı gerilime bağlıdır. Eğer hızlandırıcı gerilim sabit tutularak manyetik alan düzenli bir şekilde artırılırsa iyonlar, m/z oranlarının artış sırasıyla, eğrilik yarıçapları aletin yapısındaki borununkiyle aynı olan yörüngelere sahip olacaklar ve söz konusu eğri boruyu geçme şansına sahip olacaklardır. B_0 değerinin sürekli olarak artması nedeniyle iyonlar, m/z oranlarının artış sırasıyla kaydediciye ulaşacak ve iyon toplayıcıda belirleneceklerdir. Daha önce de belirttiğimiz gibi, iyonların hemen hemen tümünün yükü birimseldir. Bunun anlamı, *iyonlar, artan kütle sırasıyla toplayıcıya ulaşırlar ve kaydedilirler*.

Bu açıkladığımız olaya “manyetik odaklama” (veya “manyetik tarama”) adı verilir ve bunların tümü kütle spektrometresince otomatik olarak gerçekleştirilir. Kütle spektrometresi, sonuçları, her biri belirli bir m/z oranına karşılık gelen değişik şiddetteki piklerden oluşan bir grafik şeklinde gösterir. Bu gösterim (bkz Şekil 9.31) bir *kütle spektrumunun* bir gösteriş türüdür.

İyon sınıflandırılması “elektirsel odaklamayla” da yapılabilir. Bu teknikte manyetik alan sabit tutularak hızlandırma gerilimi değiştirilir. Şüphe yok ki, her iki teknikle aynı sonucu sağlar ve bazı yüksek ayırma gücüne sahip kütle spektrometrelerinde her iki teknik birlikte kullanılır.

Özetleyecek olursak; bir elektron çarpma spektrometresinde organik moleküller yüksek enerjili bir elektron demetiyle bombardıman edilir ve bu işlem, moleküllerin iyonlaşmasına ve parçalanmasına yol açar. Daha sonra, oluşan iyon karışımı m/z değerlerine göre birbirinden ayrılır ve her bir iyonik parçacığın bağlı miktarı kaydedilir. Sonuç, iyonların bağlı bolluğunun m/z değerlerine karşı çizilmiş bir grafiği olarak gösterilir.

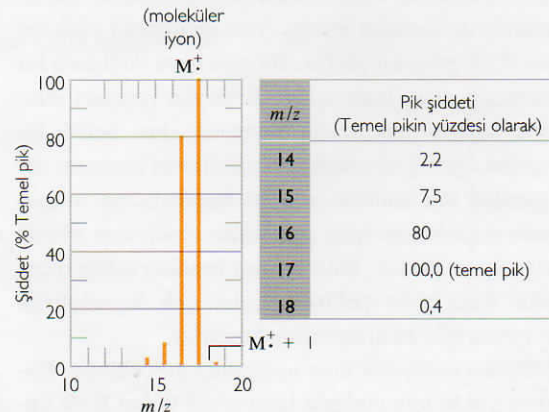
9.14 KÜTLE SPEKTRUMU

Genel olarak, kütle spektrumları çubuk grafikleri ya da çizelgeleri şeklinde verilir. Bunun bir örneği Şekil 9.33’te verilen amonyağın kütle spektrumunda görülmektedir. Her iki gösterim biçiminde de şiddeti en yüksek olan pike **temel pik** adı verilir. Temel pikin şiddeti keyfi olarak %100 kabul edilir ve diğer piklerin tümünün şiddeti, temel pikin belirli bir yüzde oranı olarak ifade edilir.

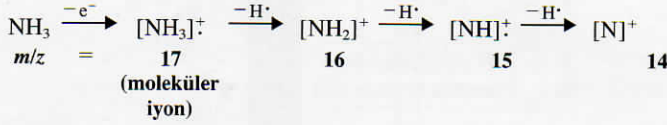
Bir kütle spektrumunda verilen iyonların kütleleri onları oluşturan atomların *kütlelerinin en yakın tam sayıya yuvarlatılmış* değerleri kullanılarak hesaplanabilir. En çok karşılaşılan atomlar için söz konusu yuvarlatılmış değerler aşağıda verilmiştir.

H = 1	O = 16
C = 12	F = 19
N = 14	

Şekil 9.33 Amonyağın çubuk grafik ve çizelge biçiminde gösterilmiş kütle spektrumu



Amonyakın kütle spektrumunda, ana pikleri $m/z = 14, 15, 16$, ve 17 değerlerinde görmekteyiz. Bunlar moleküler iyon ve daha önce gördüğümüz parçacıklara karşılık gelmektedir.



Kural olarak bunlar aşağıdaki gibi ifade edilir:



ve



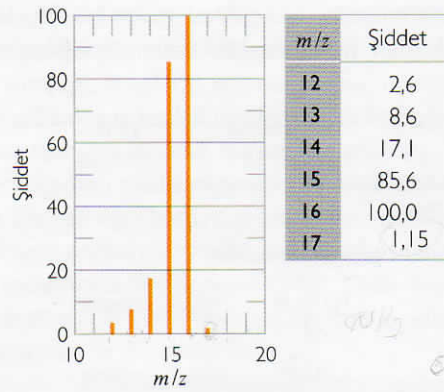
Amonyak örneğinde temel pik, moleküler iyonlardan kaynaklanan piktir. Ancak bu her zaman böyle olmaz. Daha sonra göreceğimiz gibi, pek çok spektrumda temel pik (en şiddetli pik) moleküler iyonlardan farklı bir m/z değerine sahiptir. Bunun nedeni, çoğu örnekte moleküler iyonun büyük bir hızla parçalanmasıdır. Bu parçalanma sırasında ortaya çıkan ve m/z oranı daha düşük olan bir iyon, şiddeti en büyük olan piki oluşturur. Kütle spektrumlarında, arada bir de olsa, moleküler iyon piki çok düşük şiddetle ortaya çıkar ve bazen de hiç gözlenemez.

Amonyakın kütle spektrumunun bir başka özelliğinin de açıklanması gerekmektedir. Spektrumda m/z değeri 18 olan küçük bir pik bulunmaktadır. Bu pik, kütlelerinin moleküler iyonlardan bir birim kütle fazla olduğunu belirtmek için çubuk spektrumunda $M^+ + 1$ olarak ifade edilmiştir. Çoğu elementin (örneğin azot ve hidrojen) bir çok doğal izotopu bulunması nedeniyle kütle spektrumlarında $M^+ + 1$ pikleri ortaya çıkmaktadır (Çizelge 9.3). Bir amonyak örneğindeki moleküllerin çok büyük bir çoğunluğunun $^{14}\text{N}^1\text{H}_3$ moleküllerinden oluşmasına rağmen, küçük ama belirlenebilir bir kısmı da $^{15}\text{N}^1\text{H}_3$

Çizelge 9.3 Bazı Yaygın Elementlerin Başlıca Kararlı İzotopları*

Element	En Yaygın İzotop	Diger İzotopların Doğal Bolluğu (En Yaygın İzotopun 100 Atomuna Karşılık)
Karbon	^{12}C 100	^{13}C 1,11
Hidrojen	^1H 100	^2H 0,016
Azot	^{14}N 100	^{15}N 0,38
Oksijen	^{16}O 100	^{17}O 0,04 ^{18}O 0,20
Flor	^{19}F 100	
Silisyum	^{28}Si 100	^{29}Si 5,10 ^{30}Si 3,35
Fosfor	^{31}P 100	
Kükürt	^{32}S 100	^{33}S 0,78 ^{34}S 4,40
Klor	^{35}Cl 100	^{37}Cl 32,5
Brom	^{79}Br 100	^{81}Br 98,0
İyot	^{127}I 100	

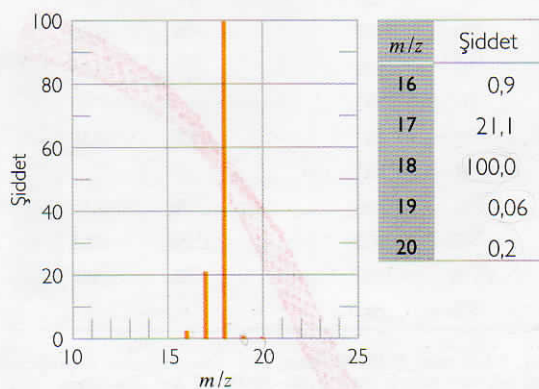
* Bu veriler, Silverstein, R.M.; Webster, F.X. *Spectroscopic Identification of Organic Compounds 6th ed.*; Wiley: New York, 1998; s 7'den alınmıştır.

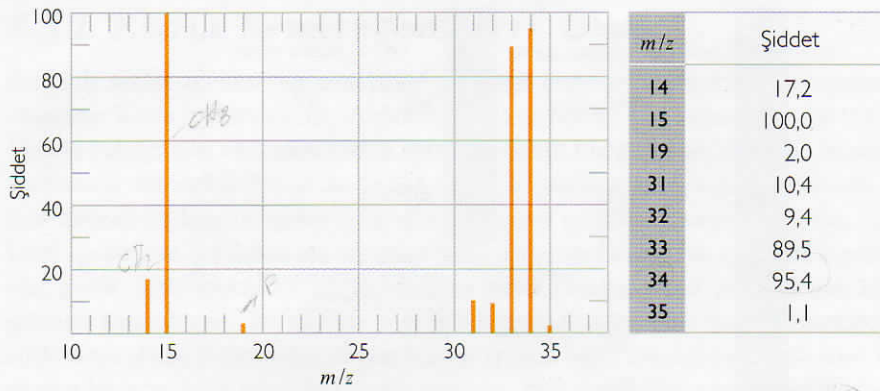
Şekil 9.34 Problem 9.12 için kütle spektrumu.

moleküllerinden oluşmaktadır. Hatta çok çok az olmakla birlikte $^{14}\text{H}^1\text{H}_2^2\text{H}$ molekülleri de söz konusudur. İşte bu moleküller ($^{15}\text{N}^1\text{H}_3$ ve $^{14}\text{N}^1\text{H}_2^2\text{H}$), m/z değeri 18 olan $\text{M}^+ + 1$ iyonlarını üretirler.

Amonyakın kütle spektrumu bir başlangıçtır ve iyonların her birine ait kütlelerin (veya m/z oranlarının) bize iyonların bileşimi hakkında nasıl bilgi sağladığını ve bu bilginin, bir bileşiğin olası yapılarına ulaşılmasında ne ölçüde yardımcı olabildiğini gösteren basit bir örnektir. Aşağıda verilen problemler (9.12–9.14) bu konuda bize daha fazla uygulama imkanı sağlayacaktır.

- Problem 9.12** ➤ Kütle spektrumu Şekil 9.34'te verilen bileşik için bir yapı öneriniz ve spektrumda yer alan her piki, yapıyla uyumlu bir şekilde açıklayınız.
- Problem 9.13** ➤ Kütle spektrumu Şekil 9.35'te verilen bileşik için bir yapı öneriniz ve spektrumda yer alan her piki, yapıyla uyumlu bir şekilde açıklayınız.
- Problem 9.14** ➤ Kütle spektrumu Şekil 9.36'da verilen bileşik biri flor olmak üzere üç element içermektedir. Bu bileşik için bir yapı öneriniz ve spektrumda yer alan her piki, yapıyla uyumlu bir şekilde açıklayınız.

Şekil 9.35 Problem 9.13 için kütle spektrumu.



Şekil 9.36 Problem 9.14 için kütle spektrumu.

9.15 MOLEKÜL FORMÜLLERİNİN VE MOLEKÜL KÜTLELERİNİN BELİRLENMESİ

9.15A Moleküler İyon ve İzotopik Pikler

Çizelge 9.3'e baktığımızda, organik moleküllerde bulunan elementlerin pek çoğunun daha ağır izotoplara sahip olduğunu görürüz. Bu elementlerden üçünde—karbon, hidrojen, azot—ağır izotopların en çok rastlanana en yaygın izotoptan kütlece bir birim fazla olanıdır. Bu yüzden bu üç atomun yer aldığı organik moleküllerin kütle spektrumlarında, moleküler iyondan bir kütle birimi daha büyük değerde küçük bir izotopik pik ortaya çıkar ($M^+ + 1$). Ancak dört elementte—oksijen, kükürt, klor ve brom—başlıca daha ağır izotop, en yaygın izotoptan iki kütle birimi daha büyüktür ve bu nedenle, bir organik molekülde bu dört elementin varlığı, kütle spektrumunda $M^+ + 2$ değerinde bir izotopik pikin ortaya çıkmasına yol açar.

$M^+ + 1$ Elementler: C, H, N

$M^+ + 2$ Elementler: O, S, Br, Cl

İzotopik pikler, molekül formüllerinin belirlenmesinde bize bir yöntem sağlar. Bunun nasıl olabildiğini anlamak için, normal izotopun 100 atomuna karşılık izotop bolluklarını gösteren Çizelge 9.3'ü inceleyerek başlayabiliriz. Şimdi bir örnek olarak elimizde 100 tane metan (CH_4) molekülü olduğunu var sayalım. Bu durumda, bunlara ek olarak ^{13}C içeren 1,11 molekül ve $4 \times 0,016$ tane de ^2H içeren metan molekülümüz daha olacaktır. Bu daha ağır izotopların toplu katkısıyla, moleküler iyonun pik şiddetinin yaklaşık %1,17 si kadar olan bir şiddette $M^+ + 1$ piki ortaya çıkacaktır.

$$1,11 + 4 (0,016) \approx \%1,17$$

Bu sonuç, metanın Şekil 9.34'te verilen gerçek spektrumunda gözlenen $M^+ + 1$ pikiyle çok iyi bir şekilde uyumaktadır.

Az sayıda atom içeren moleküllerin molekül formülleri aşağıda açıklanan yolla belirlenebilir. Eğer M^+ piki temel pik değilse, bilinmeyen maddenin spektrumuyla ilgili olarak yapacağımız ilk şey, $M^+ + 1$ ve $M^+ + 2$ piklerinin şiddetini M^+ pikinin şiddetinin yüzdesi olarak yeniden hesaplamaktır. Bir örnek olarak, Şekil 9.37'de verilen kütle spektrumunu ele alalım. Burada m/z 72 de görülen M^+ piki temel pik değildir. Bu nedenle spektrumumuzdaki m/z 72, 73 ve 74 piklerinin şiddetini, m/z 72 pikinin yüzdesi cinsin-

Şekil 9.37 Bilinmeyen bir bileşiğin kütle spektrumu.

m/z	Şiddet (temel pikin yüzdesi olarak)	m/z	Şiddet (M^+ 'in yüzdesi olarak)
27	59,0	72	M^+ 100,0
28	15,0	73	$M^+ + 1$ 4,5
29	54,0	74	$M^+ + 2$ 0,3
39	23,0	M^+ 'i temel pik kabul ederek yeniden hesaplanan pik şiddetleri	
41	60,0		
42	12,0		
43	79,0		
44	100,0 (temel)		
72	73,0	M^+	
73	3,3		
74	0,2		

den hesaplamamız gerekir. Bunu da, her pikin şiddetini M^+ pikinin şiddetine (% 73) bölüp 100 ile çarpmak suretiyle gerçekleştirebiliriz. Bulunan sonuçlar aşağıda ve Şekil 9.37'nin ikinci sütununda verilmiştir.

m/z	Şiddet (M^+ in % si)
72	$73,0/73 \times 100 = 100$
73	$3,3/73 \times 100 = 4,5$
74	$0,2/73 \times 100 = 0,3$

Molekül formülünün belirlenmesinde aşağıdaki ilkeler uygulanır.



MS ile molekül formülü tayini için araçlar.

1. M^+ değeri tek midir çift midir? Eğer çift ise, azot kuralına göre, verilen molekülde çift sayıda azot atomu bulunacaktır (sıfır çift sayıdır). Bizim bilinmeyen örneğimizde M^+ çift olduğundan bileşiğimiz çift sayıda azot atomu içermelidir.
2. $M^+ + 1$ pikinin bağıl bolluğu, moleküldeki karbon atomlarının sayısını gösterir. C atomlarının sayısı = ($M^+ + 1$) in bağıl bolluğu /1,1.

Bizim örneğimizde (Şekil 9.37), C atomu sayısı = $\frac{4,5}{1,1} = 4$ 'tür.

(Bu formül, $M^+ + 1$ pikine en büyük katkı payı ^{13}C izotopuna ait ve bunun da yaklaşık doğal bolluğu %1,1 olduğu için doğru sonuç verir.)

3. $M^+ + 2$ pikinin bağıl bolluğu, molekülde S (%4,4), Cl (%33) ya da Br (%98) atomlarının olup olmadığını gösterir (bkz. Çizelge 9.3).

Bilinmeyen örneğimizde, $M^+ + 2 = \% 0,3$ 'tür. Bu nedenle, söz konusu molekülde S, Cl ve Br bulunmadığı sonucuna varırız.

4. Molekülümüzdeki hidrojen atomlarının sayısını belirleyerek veya eğer gerekiyorsa uygun sayıda oksijen atomunu da ekleyerek örneğimizin molekül formülünü oluşturabiliriz.

Örneğimizdeki m/z 72 değerindeki M^+ piki, bilinmeyen molekül kütlelerini göstermektedir. Ayrıca bu değer, molekülümüzde azot atomunun bulunmadığını da ifade etmektedir. Çünkü molekül kütlelerinin çift sayı olması, eğer molekülde azot atomu varsa bunun ancak çift sayıda bulunabileceğini göstermektedir. Yani molekülümüzde bulunabilecek azot atomu sayısı en az iki olacaktır. Daha önce molekülde dört tane karbon atomunun bulunduğunu belirlemiştik. Eğer azot atomunun varlığı söz konusuysa bilinmeyen örneğin molekül kütlesi dört karbon ve iki azot atomu göz önüne alınca, en az 76 olmalıdır. Oysa örneğimizin molekül kütlelerinin 72 olduğunu biliyoruz.

Sadece C ve H'den oluşan bir molekül için:

$$H = 72 - (4 \times 12) = 24$$

bulunur ve molekül formülü C_4H_{24} olurdu ama böyle bir molekül mümkün değildir.

C, H, ve bir O'dan oluşan bir molekül için ise:

$$H = 72 - (4 \times 12) - 16 = 8$$

bulunur ve bu, bilinmeyen örneğimizin molekül formülünün C_4H_8O olduğunu gösterir.

(a) C_4H_8O formülüne sahip en az 14 kararlı bileşiğin yapı formüllerini yazınız. (b) Bu bilinmeyen bileşiğin İR spektrumu, 1730 cm^{-1} civarında kuvvetli bir pik vermektedir. Buna göre, yazdığınız olası yapı formüllerinden hangileri mümkün olabilir? (Bu bileşikle ilgili sorulara problem 9.25'te devam edeceğiz).

◀ **Problem 9.15**

Aşağıda kütle spektrumu verileri verilen bileşiğin molekül formülünü yazınız.

◀ **Problem 9.16**

m/z	Şiddet (temel pikin % si olarak)
86 M^+	10,00
87	0,56
88	0,04

(a) CH_3Cl molekülünün M^+ ve $M^+ + 2$ piklerinin yaklaşık şiddetlerinin ne olmasını beklersiniz? (b) CH_3Br molekülünün M^+ ve $M^+ + 2$ piklerinin yaklaşık ne olacağını umarsınız? (c) Bir organik molekül m/z 122'de M^+ piki ve m/z 124'te bir başka pik vermektedir. Bu iki pikin şiddetleri yaklaşık aynı olduğuna göre, bileşiğin olası molekül formülü ne olur?

◀ **Problem 9.17**

Aşağıdaki spektral verileri kullanarak ilgili bileşiğin molekül formülünü bulunuz.

◀ **Problem 9.18**

m/z	Şiddet (temel pikin % si olarak)
14	8,0
15	38,6
18	16,3
28	39,7
29	23,4
42	46,6
43	10,7
44	100,0 (temel)
73	86,1 M^+
74	3,2
75	0,2

Problem 9.19 ➤ (a) Kütle spektrumu aşağıdaki çizelgede verilen bileşiğin molekül formülünü bulunuz. (b) Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumu sadece geniş bir ikili ve küçük bir yedili pik grubundan oluştuğuna göre molekülün yapı formülünü bulunuz.

m/z	Şiddet (temel pikin % si olarak)
27	34
39	11
41	22
43	100 (temel pik)
63	26
65	8
78	24M ⁺
79	0,8
80	8

Bir moleküldeki atom sayısı arttıkça, bu tür hesaplamalar daha karmaşık ve zaman alıcı hale gelir. Neyse ki bu hesaplamalar bilgisayarlarla kolayca yapılabilir ve molekül kütleleri 500'e kadar olan bileşiklerde, organik moleküllerde yaygın olarak yer alan elementlerin tüm birleşim şekilleri için $M^+ + 1$ ve $M^+ + 2$ piklerinin bağlı değerlerini gösteren çizelgeler vardır. Bu çizelgelerin birinden alınan bir kısım değerler, Çizelge 9.4'te verilmiştir. Çizelge 9.4'ü kullanarak Şekil 9.37'de verilen örneğimizi ve Problem 9.18 için verdiğiniz cevabı kontrol ediniz.

9.15B Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometrisi

Buraya kadar açıklamış bulunduğumuz tüm spektrumların elde edildiği cihazlara “düşük çözünürlüklü” kütle spektrometreleri adı verilir. Daha önce de belirtildiği gibi, bu spektrometrelerde m/z değerleri kütle numaralarına en yakın tam sayı olarak kaydedilir.

Çizelge 9.4 C, H, N ve O atomlarının, molekül kütlesi 72 ve 73 olan çeşitli birleşim şekillerine ilişkin $M^+ + 1$ ve $M^+ + 2$ piklerinin bağlı şiddetleri^a

M^+	Formül	M^+ Şiddetinin Yüzdesi		M^+	Formül	M^+ Şiddetinin Yüzdesi	
		$M^+ + 1$	$M^+ + 2$			$M^+ + 1$	$M^+ + 2$
72	CH ₂ N ₃ O	2,30	0,22	73	CHN ₂ O ₂	1,94	0,41
	CH ₄ N ₄	2,67	0,03		CH ₃ N ₃ O	2,31	0,22
	C ₂ H ₂ NO ₂	2,65	0,42		CH ₅ N ₄	2,69	0,03
	C ₂ H ₄ N ₂ O	3,03	0,23		C ₂ HO ₃	2,30	0,62
	C ₂ H ₆ N ₃	3,40	0,04		C ₂ H ₃ NO ₂	2,67	0,42
	C ₃ H ₄ O ₂	3,38	0,44		C ₂ H ₅ N ₂ O	3,04	0,23
	C ₃ H ₆ NO	3,76	0,25		C ₂ H ₇ N ₃	3,42	0,04
	C ₃ H ₈ N ₂	4,13	0,07		C ₃ H ₅ O ₂	3,40	0,44
	C ₄ H ₈ O	4,49	0,28		C ₃ H ₇ NO	3,77	0,25
	C ₄ H ₁₀ N	4,86	0,09		C ₃ H ₉ N ₂	4,15	0,07
	C ₂ H ₁₂	5,60	0,13		C ₄ H ₉ O	4,51	0,28
					C ₄ H ₁₁ N	4,88	0,10
					C ₆ H	6,50	0,18

^aBu değerler “Beynon, J. H. *Mass Spectrometry and its Applications to organic Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, 1960; s 489” dan alınmıştır.

Çizelge 9.5 Çekirdeklerin Tam Kütleleri

İzotop	Kütle	İzotop	Kütle
¹ H	1,00783	¹⁹ F	18,9984
² H	2,01410	³² S	31,9721
¹² C	12,00000 (std)	³³ S	32,9715
¹³ C	13,00336	³⁴ S	33,9679
¹⁴ N	14,0031	³⁵ Cl	34,9689
¹⁵ N	15,0001	³⁷ Cl	36,9659
¹⁶ O	15,9949	⁷⁹ Br	78,9183
¹⁷ O	16,9991	⁸¹ Br	80,9163
¹⁸ O	17,9992	¹²⁷ I	126,9045

Bazı laboratuvarlarda bu tip kütle spektrometreleri bulunmaktadır.

Pek çok laboratuvar ise oldukça pahalı olan “yüksek çözünürlüklü” kütle spektrometreleriyle donatılmıştır. Bu spektrometreler m/z değerlerini, virgülden sonra üçüncü ya da dördüncü basamaklarına kadar kesinleşmiş ondalık sayılar olarak belirleyebilmektedirler. Böylece, bu cihazlar molekül kütlelerinin tam doğru bir biçimde tayin edilmesi için, bir yöntem sağlarlar. Ayrıca, molekül kütleleri böylesine doğru ölçüldüğünden bu spektrometreler yardımıyla molekül formülleri de bulunabilir.

Molekül kütlelerinin kesin değerlerinden hareketle molekül formüllerini belirlemek mümkündür. Çünkü atomik parçacıkların gerçek kütleleri tam sayılardan ibaret değildir (Çizelge 9.5). Örneğin en yakın tam sayılarla ifade ettiğimizde molekül kütleleri 32 olan O_2 , N_2H_4 ve CH_3OH moleküllerinin gerçek molekül kütleleri birbirinden farklıdır.

$$O_2 = 2(15,9949) = 31,9898$$

$$N_2H_4 = 2(14,0031) + 4(1,00783) = 32,0375$$

$$CH_4O = 12,00000 + 4(1,00783) + 15,9949 = 32,0262$$

Kütle değerlerini 40.000’de 1 ya da daha iyi doğrulukla, tayin edebilme kapasitesine sahip kütle spektrometreleri bulunmaktadır. Böyle bir spektrometre bu üç moleküllü kolaylıkla birbirinden ayırt edebilmekte ve bize molekül formülünü verebilmektedir.

9.16 PARÇALANMA

Çoğu örnekte, moleküler iyon çok yüksek enerjili haldedir ve kompleks bir molekül söz konusu olduğunda, bu iyon üzerinde bir çok değişim gerçekleşir. Moleküler iyon değişik yollarla parçalanabilir ve oluşan parçacıklar da daha ileri bir parçalanma sürecine girebilirler. Kütle spektroskopisi, bir bakıma bir “kaba kuvvet” tekniği olarak ele alınabilir. Organik moleküllerin, 70-eV enerjiye sahip elektronlarla çarpışması, kibrit çöplerinden yapılmış bir eve havan topuyla ateş etmek gibi bir şeydir. Parçalanma dikkate değer bir doğrulukla önceden tahmin edilebilen bir yolla gerçekleşir. Olağan kimyasal tepkimeleri yöneten bildiğimiz etkenler parçalanma süreçlerine de uygulanır ve karbokasyonlar, radikaller ve moleküllerin bağlı kararlılıkları hakkında öğrendiğimiz pek çok şey, bu süreçte neler olup bittiğini anlamamıza yardımcı olmaktadır. Ne tür bir parçalanmanın gerçekleşeceğini tahmin etme konusunda bilgilerimiz arttıkça organik moleküllerin yapılarının belirlenmesinde kütle spektroskopisini kullanma beceri ve yeteneğimiz daha ileri bir düzeye ulaşacaktır.

Burada, ayırabileceğimiz yer sınırlı olduğundan, konuyu tüm ayrıntılarıyla incelememiz elbette mümkün değildir. Ancak en önemli olanlarından bazılarını ele alabiliriz.

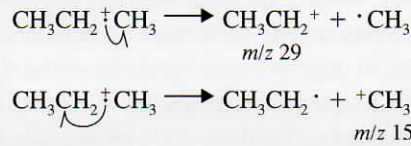


Tek çengelli okların tek elektronun (bir çiftten çok) hareketini gösterdiği ni hatırlayınız (Altbölüm 3.1A).

Başlangıç olarak iki önemli ilkeyi hep aklımızda tutmalıyız. (1) Kütle spektrometresinde yer alan tepkimeler genelde *tek moleküldür*. Yani bu tepkimeler sadece *tek* bir molekülün parçalanmasını içerirler. Çünkü spektrometre içerisindeki basınç çok düşük ($\sim 10^{-6}$ torr) bir değerdedir ve bu nedenle iki moleküllü tepkimeler için gerekli olan çarpışmalar pek gerçekleşmez. (2) Pik şiddeti olarak ölçülen bağıl iyon bollukları son derece önemlidir. Spektrumda çok bilinen belirli piklerin ortaya çıkması, oluşan parçaların yapısı ve bunların molekül üzerindeki orijinal yeri hakkında çok önemli bilgiler verir.

9.16A Birli Bağın Kırılmasıyla Oluşan Parçalanma

Parçalanmanın önemli bir tipi birli bağ kırılmasına dayanır. Bir radikal katyonda yer alan bu bağ kırılması, en az iki yolla ilerler ve bir *katyon* ve bir *radikal* üretir. Bir pozitif iyon kütle spektrometresinde yalnızca katyonlar belirlenir. (Radikaller yüksüz olduklarından manyetik alanda herhangi bir sapmaya uğramazlar ve bu nedenle spektrometre tarafından belirlenmezler.) Örneğin propandan oluşan moleküler iyonun olası iki parçalanma şekli aşağıda gösterildiği gibidir:



Ancak bu iki parçalanma şekli aynı hızla gerçekleşmez. Böylesi bir parçalanmanın ürettiği katyonların bağıl bolluğunu, oluşan karbokasyon ve radikalın her ikisinin de kararlılıkları etkilemektedir. Ancak bu konuda *karbokasyonun kararlılığı daha önemlidir*.* Propanın spektrumunda m/z 29 (CH_3CH_2^+) piki en şiddetli piktir; m/z 15 (CH_3^+) piki ise sadece %5,6'lık bir şiddete sahiptir. Bu durum, CH_3^+ e göre CH_3CH_2^+ katyonun daha büyük bir kararlılığa sahip olduğuna işaret etmektedir.

9.16B Parçalanma Denklemleri

Bu konuda daha fazla ilerlemeden önce, parçalanma tepkimelerine ilişkin denklemlerin yazılmasında kullanılan bazı kuralları incelememiz gerekir. Propandaki birli bağın parçalanmasına ilişkin iki denklemi yukarıda göstermiş ve bu denklemlerde, pozitif yükü tek elektronu, moleküler iyonun karbon–karbon sigma bağlarından biri üzerine yerleştirmiştik. Yapıyı bu şekilde yazdığımız zaman, pozitif yük ile tek elektronun yerleştirileceği yer bazen keyfi olarak seçilir. Ancak yine de olabildiğince moleküler iyon için en olası yapıyı yazmak gerekir. Bunun için en iyi yol, molekülde en gevşek bağlı elektronun ayrılması sonucu ortaya çıkacak olan yapıyı tahmin etmektir. Olası moleküler iyonu tahmin ederken en iyi dayanak iyonlaşma potansiyelleridir (Çizelge 9.6). [Bir molekülün iyonlaşma potansiyeli, o molekülden bir elektronun uzaklaştırılması için gereken enerjinin eV cinsinden büyüklüğüdür.]

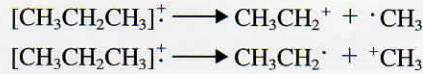
Moleküler iyonun yapısını tahmin etmekte kullandığımız iyonlaşma potansiyelleri, azot ve oksijendeki ortaklaşmamış elektronlarla aromatik ve olefinik yapılarıdaki π elektronlarının, karbon–karbon ve karbon–hidrojen sigma bağlarındaki elektronlara göre daha gevşek bağlandığını göstermektedir. Bu nedenle, molekül eğer bir oksijen, bir azot, bir ikili bağ ya da bir aromatik halka içeriyorsa, tek elektronla pozitif yükün molekülün

* Bu durum, bizim burada giremeyeceğimiz termokimyasal hesaplamalarla gösterilebilir. Konuya ilgi duyan öğrenciler, McLafferty, F. W. *Interpretation of Mass Spectra*, 2nd ed.; Benjamin: Reading, MA. 1973 s 41 ve s 210–211'e bakabilirler.

Çizelge 9.6 Bazı Moleküllerin İyonlaşma Potansiyelleri

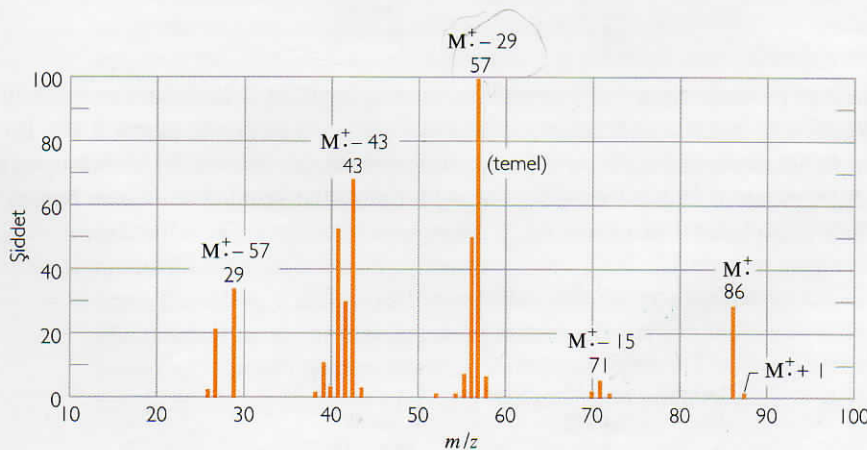
Bileşik	İyonlaşma Potansiyeli (eV)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	8,7
C_6H_6 (benzen)	9,2
C_2H_4	10,5
CH_3OH	10,8
C_2H_6	11,5
CH_4	12,7

neresinde yer alacağına ilişkin kural çok kullanışlıdır. Ama eğer molekülde çok sayıda ve sadece karbon–karbon ve karbon – hidrojen sigma bağları bulunuyorsa, bu durumda tek elektron ve pozitif yükün moleküldeki yerleştirileceği noktanın seçimi keyfi bir tercihtir ve bu pek de uygun bir yöntem değildir. Böylesi örnekler için genelde başka bir kurala başvurulur. Bu tür moleküllerde, radikal katyon köşeli parantez içinde yazılır ve tek elektron ve yük parantezin sağ üst köşesine yerleştirilir. Bu kuralın, propanın iki parçalanma tepkimesine uygulaması aşağıda gösterilmiştir:

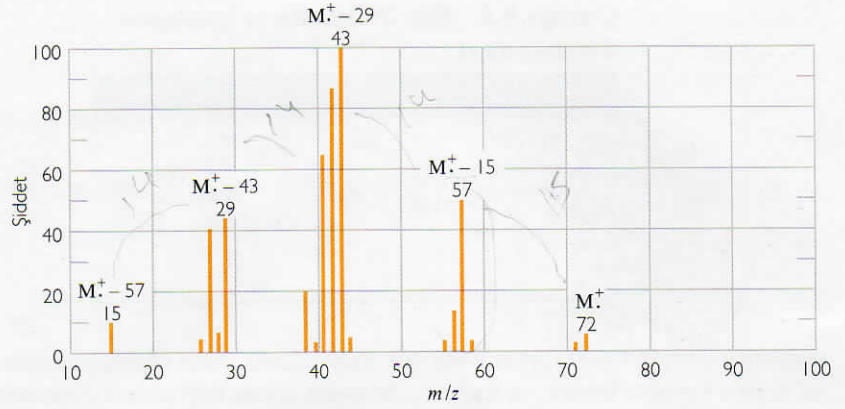


2,2-Dimetilbütanın kütle spektrumunda en şiddetli pik m/z 57'de ortaya çıkmaktadır. **Problem 9.20** (a) Bu pik hangi karbokatyonu temsil etmektedir? (b) Yukarıda açıklanan kuralı kullanarak, moleküler iyonndan bu karbonun oluşumunu gösteren bir denklem yazınız.

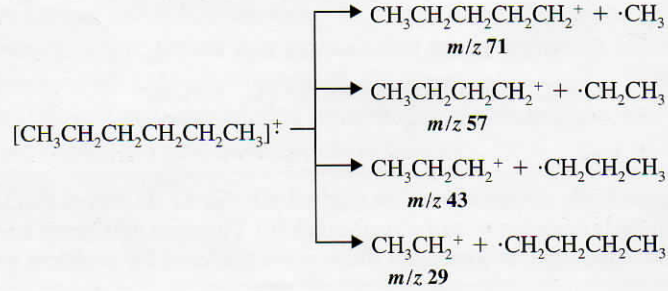
Şekil 9.38'de uzun zincirli bir alkanda gerçekleşen bir parçalanma türü görülmektedir. Burada örneğimiz heksandır ve m/z 86 değerinde uygun büyüklükte bir moleküler iyon pikiyle ona eşlik eden küçük bir $M^+ + 1$ piki görülmektedir. Spektrumda, ayrıca, CH_3 ayrılmasına karşılık gelen ve m/z 71 ($M^+ - 15$) de ortaya çıkan küçük bir pikle $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ ayrılmasıyla oluşan ve m/z 57 ($M^+ - 29$) de ortaya çıkan temel pik bulunmaktadır. Diğer göze çarpan pikler ise m/z 43 ($M^+ - 43$) ve m/z 29



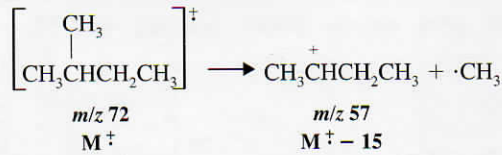
Şekil 9.38 Heksanın kütle spektrumu.

Şekil 9.39 2-Metilbütanın kütle spektrumu.

(M⁺ - 57) da ortaya çıkan ve moleküler iyonndan sırasıyla $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ve $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ radikallerinin ayrılmasıyla oluşan karbokatyonlara karşılık gelmektedir. Burada beklediğimiz önemli parçalanma tepkimeleri aşağıda verilmiştir.

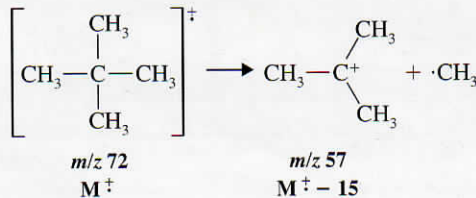


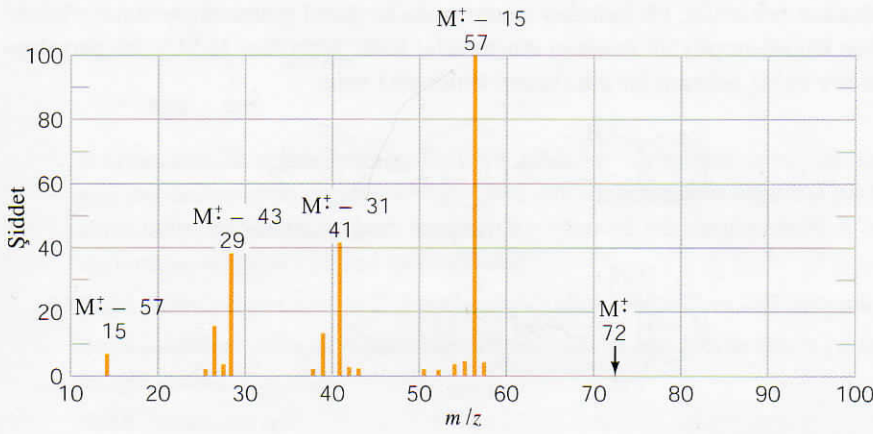
Zincirin dallanması, dallanma noktasındaki bu tür parçalanmayı hızlandırır. Çünkü bu durumda daha kararlı bir karbokatyon ortaya çıkar. 2-Metilbütanın kütle spektrumunu (Şekil 9.39) heksanınkiyle kıyaslırsak, (M⁺ - 15) pikinin, 2-metilbütanın kütle spektrumunda çok daha şiddetli olarak ortaya çıktığını görürüz. Çünkü, 2-metilbütanın moleküler iyonundan bir metil radikalinin ayrılmasıyla bir ikincil karbokatyon oluşurken;



heksandan bir metil radikalinin ayrılması yalnızca bir birincil karbokatyon verebilir.

Neopentan molekülünde dallanmanın etkisi çok daha çarpıcıdır (Şekil 9.40). Bu örnekte, moleküler iyonndan bir metil radikalinin ayrılmasıyla *üçüncül* bir karbokatyon oluşur. Bu tepkime o kadar hızla gerçekleşir ki, moleküler iyonlardan hemen hemen hiç biri belirlenebilecek kadar ömre sahip olamaz.





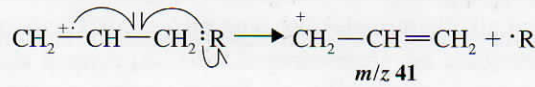
Şekil 9.40 Neopentanin kütle spektrumu

2-Metilbütan ve neopentanin aksine 2-metilpentanın kütle spektrumunda (verilmedi) çok düşük şiddette bir M⁺ - 15 pikiyle çok yüksek şiddetle bir M⁺ - 29 piki bulunmaktadır. Açıklayınız.

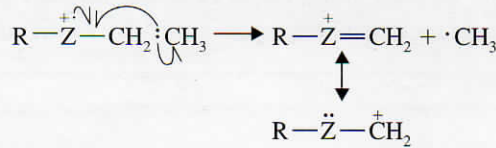
Problem 9.20

Rezonansla kararlı kılınan karbokatyonlar da kütle spektrumlarında genellikle basıktır. Bu tür karbokatyonların oluşabildiği parçalanma örnekleri aşağıda verilmiştir.

1. Alkenler sıklıkla allilik katyonlar oluşturan parçalanma tepkimeleri verirler.

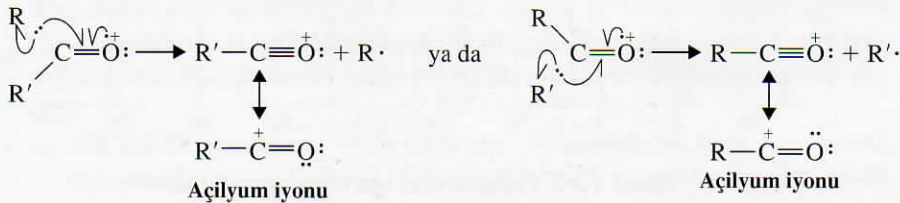


2. Ortaklaşmamış elektron çiftine sahip bir atoma komşu olan karbon-karbon bağları kolaylıkla kırılır. Çünkü bu şekilde oluşan karbokatyon rezonans etkisiyle kararlı kılınır.

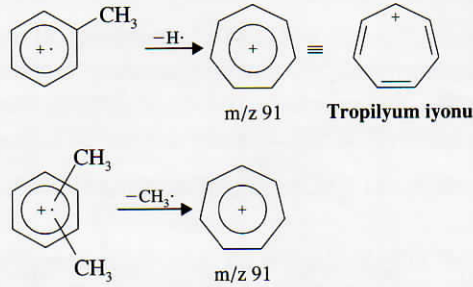


Z = N, O ya da S; R de H olabilir

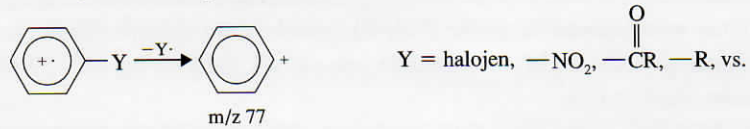
3. Aldehit ya da ketonun karbonil grubuna komşu olan karbon-karbon bağları kolayca kırılır. Çünkü burada açilyum iyonu denilen rezonans kararlı iyonlar oluşmaktadır.



4. Sübstitue benzenler, bir hidrojen atomu ya da bir metil grubunun ayrılmasıyla nispeten kararlı tropilyum iyonunu oluştururlar (bkz. Altbölüm 14.7C). Bu parçalanma m/z 91'de belirgin bir pik (bazen temel pik) verir.



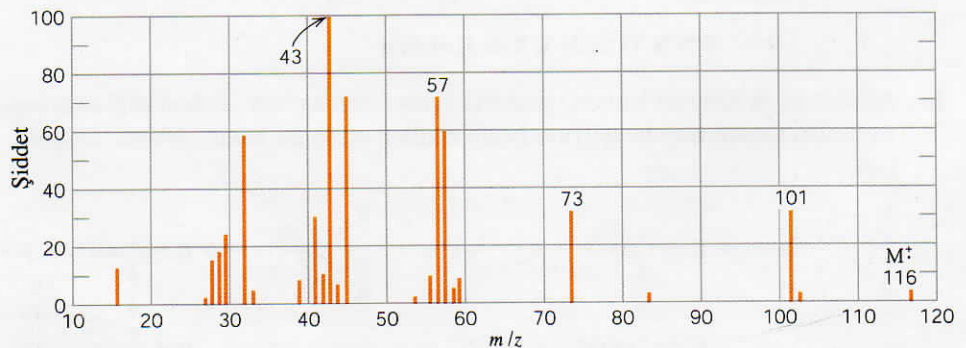
5. Monosüstitue benzenler de süstitüentlerini kaybederek m/z 77 değerinde pik veren fenil katyonunu oluştururlar.



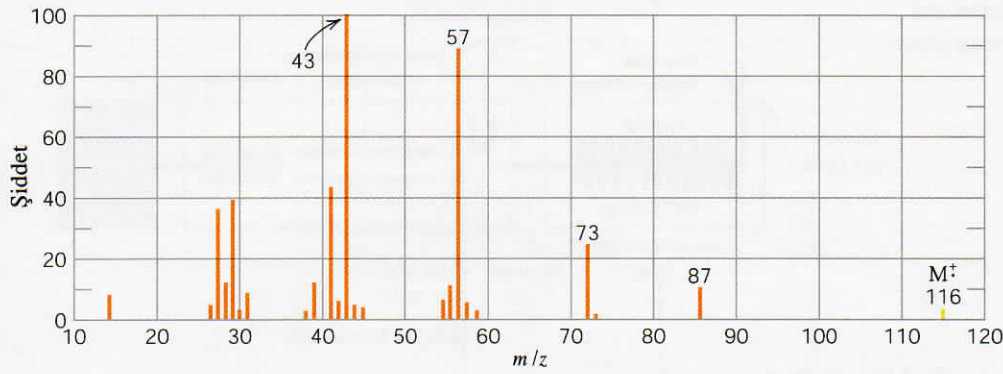
Problem 9.22 ➤ 4-Metil-1-heksanın kütle spektrumu (verilmedi) m/z 57 ve m/z 41 değerlerinde iki şiddetli pik göstermektedir. Bu piklerin nasıl bir parçalanma tepkimesinden kaynaklandığını açıklayınız.

Problem 9.23 ➤ Alkollerin kütle spektrumlarından elde edilen aşağıdaki gözlemleri açıklayınız. (a) Birincil ve ikincil alkollerin moleküler iyon pikleri çok küçük olmakta ve üçüncül alkollerde ise genellikle hiç gözlenememektedir. (b) Birincil alkoller m/z 31 değerinde belirgin bir pik vermektedirler. (c) İkincil alkoller genelde m/z 45, 59, 73 vs değerlerinde belirgin pikler vermektedirler. (d) Üçüncül alkoller m/z 73, 87 vs değerlerinde belirgin pikler vermektedirler.

Problem 9.24 ➤ Bütil izopropil eter ile bütil propil eterin kütle spektrumları Şekil 9.41 ve 9.42'de verilmiştir. (a) Hangi spektrum hangi etere aittir? (b) Yaptığınız seçimi açıklayınız.



Şekil 9.41 Problem 9.24 için kütle spektrumu.

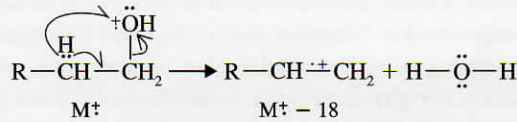


Şekil 9.42 Problem 9.24 için kütle spektrumu.

9.16C İki Bağı Kırılmasıyla Oluşan Parçalanma

Kütle spektrumlarındaki pek çok pik, iki kovalent bağı kırılmasını içeren parçalanma tepkimeleriyle açıklanabilir. Bir radikal kation bu tip bir parçalanmaya uğradığında, ürünler yeni bir radikal kation ve bir nötr moleküldür. Konuya ilişkin bazı önemli örnekler aşağıda verilmiştir.

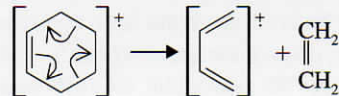
1. Alkollerde sıklıkla ortaya çıkan en dikkat çekici pik, moleküler iyondan bir su molekülünün ayrılmasına karşılık gelen $M^+ - 18$ pikidir.



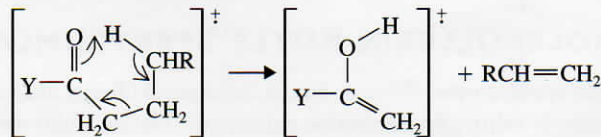
ya da



2. Sikloalkenler bir retro-Diels-Alder tepkimesine uğrayarak (Altbölüm 13.11) bir alken ve bir alkadienil kation radikaline dönüşebilirler.



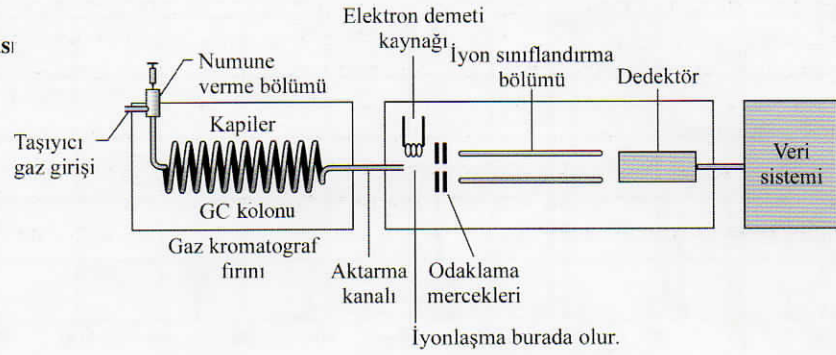
3. γ Karbonunda hidrojen atomu bulunan karbonil bileşikleri *McLafferty çevrilmesi* adı verilen bir parçalanmaya uğrarlar.



Y = R, H, OR, OH vs. olabilir.

Bunlara ek olarak, kütle spektrumlarında sık sık, H_2 , NH_3 , CO , HCN , H_2S , alkol ve alkenler gibi küçük ve kararlı ve nötr moleküllerin ayrılmasından kaynaklanan piklere rastlanır.

Şekil 9.43 Tipik bir kapiler gaz kromatograf/kütle spektrometrisi şeması



9.17 GC/MS ANALİZİ

GC/MS analizi adı verilen bir teknikte, gaz kromatografisi ile kütle spektrometri teknikleri birlikte kullanılır. Gaz kromatografisi (GC) karışımdaki bileşenleri birbirinden ayırır ve ona bağlı bulunan kütle spektrometresi (MS) ise, bu bileşenlerin her birinin yapısal özelliklerine ilişkin bilgileri elde etmemize yarar (Şekil 9.43). Eğer derişimi bilinen standartlar kullanılırsa, GC/MS yöntemiyle örneğimizle ilgili nicel veriler de elde edebiliriz.

GC yönteminde karışımın çok küçük bir miktarını analiz etmek mümkündür. Bu yöntemde uygulama, genellikle numunenin seyreltik bir çözeltisinin 0,001 mL (1,0 μ L)'lik ya da daha az bir miktarının, bir şırıngayla gaz kromatografinin ısıtılan kısmına verilmesiyle başlar. Numune, enjeksiyon bölümünde buharlaşır ve soy bir gazla kapiler kolona taşınır. Tipik bir kapiler kolon, 10-30 m boyunda ve çapı 0,1 mm ile 0,5 mm arasında değişen ince bir borudur ve sıcaklığı analiz edilecek numunenin uçuculuğuna göre ayarlanabilen bir bölmenin ("fırının") içerisine yerleştirilmiştir. Kapiler kolonun iç yüzeyi, genel olarak polar olmayan bir "durağan fazla" kaplanır (durağan faz olarak, yüksek kaynama noktasına sahip çok viskoz sıvılar olan silikon esaslı polimerler kullanılır). Karışımdaki moleküller, bir gaz tarafından kolon boyunca sürüklenirken, kaynama noktalarına ve durağan faz olan ilgilerine bağlı olarak kolon içinde değişik hızlarla hareket ederler. Kaynama noktası ve durağan faza ilgisi yüksek olan moleküller kolonu daha uzun bir sürede geçerken, kaynama noktası düşük ve polar olmayan moleküller kolonu çok daha çabuk geçerler. Her bir bileşenin kolonu geçme süresine alıkonma süresi adı verilir. Alıkonma süresinin uzunluğu, kullanılan kolona ve numuneye bağlı olmak üzere, genellikle 1 dakikadan 30 dakikaya kadar değişebilir.

Karışımdaki her bir bileşen GC kolonundan çıktıktan sonra kütle spektrometresine girer. Burada elektron bombardımanına uğrayan örnek moleküllerinden moleküler iyon ve parçalar oluşur. Ve nihayet bu bölümde daha önce açıklamış olduğumuz şekilde kütle spektrometresi elde edilir. Böylece, orijinal karışımdaki *her bir* bileşenin ayrılarak kütle spektrometresinin kaydedilmesi önemli bir avantajdır. GC/MS yönteminin karışımları ayırma ve her bileşenin yapısı hakkında bilgi sağlama yeteneği onu analitik, adli tıp ve organik sentez laboratuvarlarının vaz geçilmez aracı haline getirmiştir.



Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed.; Wiley: New York, 1998 kitabı MS, NMR ve İR yöntemleri hakkında klasik ve çok kullanılan bir kaynaktır.

9.18 BİYOMOLEKÜLLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI

Son gelişmeler, kütle spektrometresini çok büyük biyomoleküllerin analizi konusunda da olağanüstü potansiyele sahip cihazlar haline getirmiştir. Her ne kadar daha önce açıkladığımız elektron bombardımanına dayanan kütle spektrometresi teknikleri, molekül kütlesi 1000 daltona (atomik kütle birim) ulaşan uçucu moleküllerin analizinde pek işe yaramaz olsa da şimdi molekül kütleleri 1000 daltona ulaşan hatta geçen proteinler, nükleik asitler ve daha başka uygun biyolojik moleküller gibi uçucu olmayan bileşiklerin analizinde bile artık daha "yumuşak" başka iyonlaşma tekniklerini kullanmak mümkün-

dür. Bu yeni teknikler arasında, elektrosprey iyonlaşmalı (ESI), iyon spreyli, matriks destekli lazer desorpsiyon iyonlaşmalı (MALDI) ve hızlı atom bombardımanlı (FAB) kütle spektrometlerini sayabiliriz. Bu saydığımız yöntemlere dayanan spektrometreler, proteinlerin molekül kütlelerinin, enzim-substrat komplekslerinin, antikor-antijen bağlantılarının, ilaç-reseptör ve DNA oligonükleotit sıralarının analiz ve belirlenmesinde çok etkin cihazlar olarak ortaya çıkmışlardır. Bu tekniklerle oluşturulan iyonların ayrılma ve analiz yöntemleri, kuadropol kütle filitrelere, iyon tuzakları, uçuş zamanı (TOF) ve Fourier transform-iyon siklotron rezonansını, (FT ICR ya da FT MS) kapsamaktadır.

Anahtar Terimler ve Kavramlar

Spektroskopi	Altbölüm 9.1
Dalga boyu	Altbölüm 9.2
Frekans	Altbölüm 9.2
Hertz	Altbölüm 9.2
Kimyasal kayma	Altbölümler 9.3A, 9.6, 9.10C
İntegrasyon	Altbölüm 9.3B
Sinyal yarılmaları	Altbölümler 9.3C, 9.8
Protonların perdelenmesi/perdelenmemesi	Altbölüm 9.5
Yüksek alan / düşük alan	Altbölüm 9.5
Homotopik (kimyasal eşdeğer) hidrojen atomları	Altbölüm 9.7A
Enantiyotopik hidrojen atomları	Altbölüm 9.7B
Diastereotopik hidrojen atomları	Altbölüm 9.7B
Spin-spin yarılmaları	Altbölüm 9.8
Eşleşme sabiti ($J_{a,b}$)	Altbölüm 9.8
Karbon-13 NMR Spektroskopisi	Altbölüm 9.10
Genişband proton eşleşmesiz	Altbölüm 9.10B
Rezonans dışı eşleşmesiz	Altbölüm 9.10D
DEPT ^{13}C Spektrumu	Altbölüm 9.10E
COSY	Altbölüm 9.11A
HETCOR	Altbölüm 9.11B
Manyetik rezonans görüntüleme	Altbölüm 9.11B
Molüküler iyon	Altbölüm 9.13
İyon sınıflandırma	Altbölüm 9.13B
Temel pik	Altbölüm 9.14
Parçalanma	Altbölümler 9.13A, 9.16
GC/MS analizi	Altbölüm 9.17

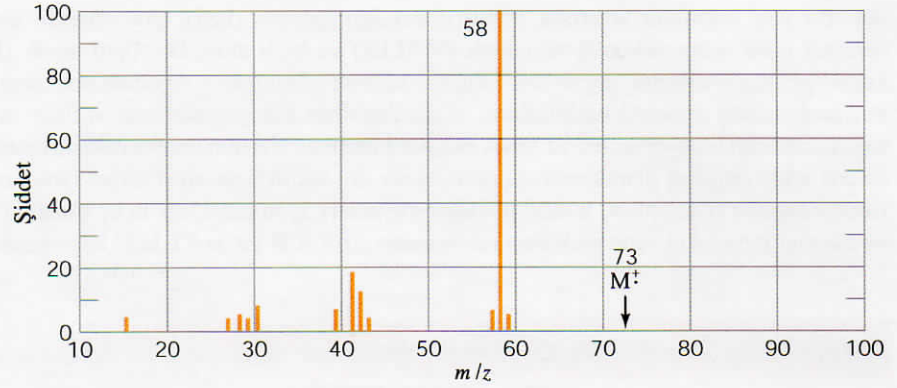
9.25 Problem 9.15'i ve Şekil 9.37'de verilen spektrumu yeniden hatırlayınız. Burada molekülün yapısına ilişkin önemli ip uçları, m/z 44 (temel pik) ve m/z 29 pikleridir. Bu molekül için bir yapı formülü ve verilen piklerin ortaya çıkışını açıklayan parçalanma denklemini yazınız.

9.26 Birincil aminlerin, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, CH_3NH_2 den $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$ 'ye kadar olan homolog serisinde temel pik m/z 30 değerinde ortaya çıkmaktadır. Bu iyonun neyi temsil ettiğini ve nasıl oluştuğunu açıklayınız.

EK PROBLEMLER

* Yıldızla işaretlenmiş problemler "çözülmesi daha zor olan problemler"dir.

Şekil 9.44 A bileşiğinin kütle spektrumu (Problem 9.27).



- 9.27** A bileşiğinin kütle spektrumu Şekil 9.44'te verilmiştir. A'nın ^1H NMR spektrumu, alan oranları 9 : 2 olan iki birliden ibarettir. Bu birlilerden daha geniş olanı δ 1,2'de, küçük olanı ise δ 1,3'te ortaya çıkmaktadır. A bileşiği için bir yapı formülü öneriniz.
- 9.28** B bileşiğinin kütle spektrumu Şekil 9.45'te verilmiştir. B'nin IR spektrumunda 3200 cm^{-1} ile 3550 cm^{-1} arasında geniş bir pik bulunmaktadır. B'nin NMR spektrumunda ise aşağıda verilen pikler ortaya çıkmaktadır: δ 0,9'da bir birli, δ 1,1'de bir birli ve δ 1,6'da bir dördü. Bu piklerin alan oranları sırasıyla 3: 7: 2 şeklindedir. B molekülü için bir yapı formülü öneriniz.
- 9.29** Aşağıda pek çok bileşiğe ilişkin ^1H NMR soğurma pikleri liste halinde verilmiştir. (Ayrıca bazılarında IR değerleri de ifade edilmiştir) Bu veri gruplarının her biri için uygun bir yapı formülü öneriniz.

(a) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

^1H NMR spektrumu

birli, δ 1,28 (9H)

birli, δ 1,35 (1H)

(b) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$

^1H NMR spektrumu

ikili, δ 1,71 (6H)

yedili, δ 4,32 (1H)

(c) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

^1H NMR spektrumu

üçlü, δ 1,05 (3H)

birli, δ 2,13 (3H)

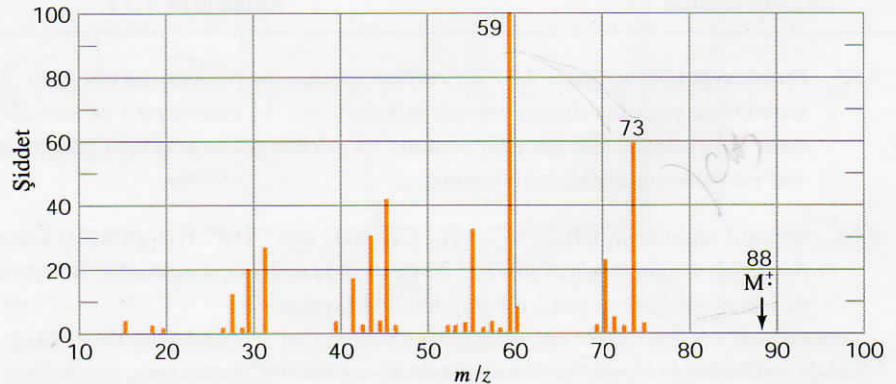
dörtlü, δ 2,47 (2H)

IR spektrumu

1720'nin civarında

kuvvetli pik

Şekil 9.45 B bileşiğinin kütle spektrumu (Problem 9.28).

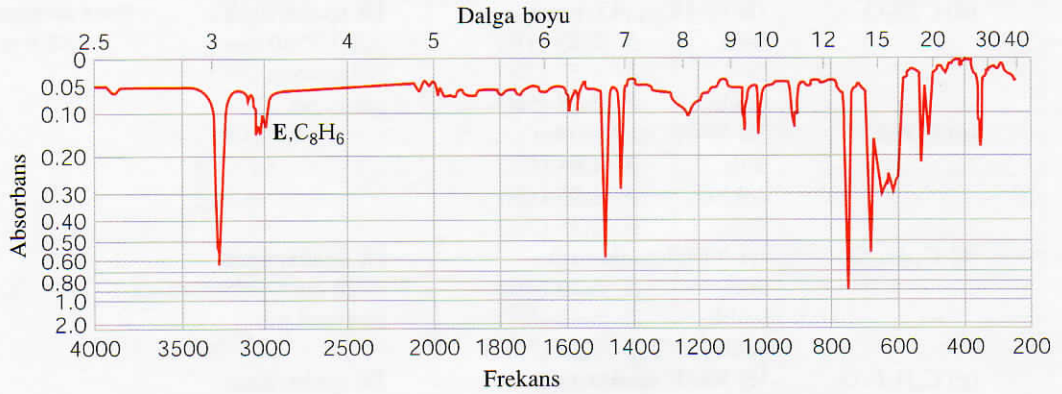


(d) C_7H_8O	1H NMR spektrumu birli, δ 2,43 (1H) birli, δ 4,58 (2H) çoklu, δ 7,28 (5H)	İR spektrumu 3200-3550 cm^{-1} bölgesinde geniş pik
(e) C_4H_9Cl	1H NMR spektrumu ikili, δ 1,04 (6H) çoklu, δ 1,95 (1H) ikili, δ 3,35 (2H)	
(f) $C_{15}H_{14}O$	1H NMR spektrumu ikili, δ 2,20 (3H) yedili, δ 5,08 (1H) çoklu, δ 7,25 (10H)	İR spektrumu 1720 cm^{-1} yakınlarında kuvvetli pik
(g) $C_4H_7BrO_2$	1H NMR spektrumu üçlü, δ 1,08 (3H) çoklu, δ 2,07 (2H) üçlü, δ 4,23 (1H) birli, δ 10,97 (1H)	İR spektrumu 2500-3000 cm^{-1} bölgesinde geniş pik ve 1715 cm^{-1} de bir pik
(h) C_8H_{10}	1H NMR spektrumu üçlü, δ 1,25 (3H) dörtlü, δ 2,68 (2H) çoklu, δ 7,23 (5H)	
(i) $C_4H_8O_3$	1H NMR spektrumu üçlü, δ 1,27 (3H) dörtlü, δ 3,66 (2H) birli, δ 4,13 (2H) birli, δ 10,95 (1H)	İR spektrumu 2500-3000 cm^{-1} bölgesinde geniş pik ve 1715 cm^{-1} de bir pik
(j) $C_3H_7NO_2$	1H NMR spektrumu ikili, δ 1,55 (6H) yedili, δ 4,67 (1H)	
(k) $C_4H_{10}O_2$	1H NMR spektrumu birli, δ 3,25 (6H) birli, δ 3,45 (4H)	
(l) $C_5H_{10}O$	1H NMR spektrumu ikili, δ 1,10 (6H) birli, δ 2,10 (3H) yedili, δ 2,50 (1H)	İR spektrumu 1720 cm^{-1} civarında kuvvetli pik
(m) C_8H_9Br	1H NMR spektrumu ikili, δ 2,0 (3H) dörtlü, δ 5,15 (1H) çoklu, δ 7,35 (5H)	

9.30 E (C_8H_6) bileşiğinin İR spektrumu Şekil 9.48'de (s 424'de) verilmiştir. E bileşiği karbon tetraklorürdeki brom çözeltisiyle tepkimeye girmekte ve E bileşiğinin İR spektrumu, 3300 cm^{-1} de bir soğurma bandı vermektedir. E'nin yapı formülü nedir?

9.31 1H NMR spektrumları, sırasıyla Şekil 9.47 (s 424'de) ve Şekil 9.48'de (s 425'de) verilen G ve H bileşikleri için birer yapı formülü öneriniz.

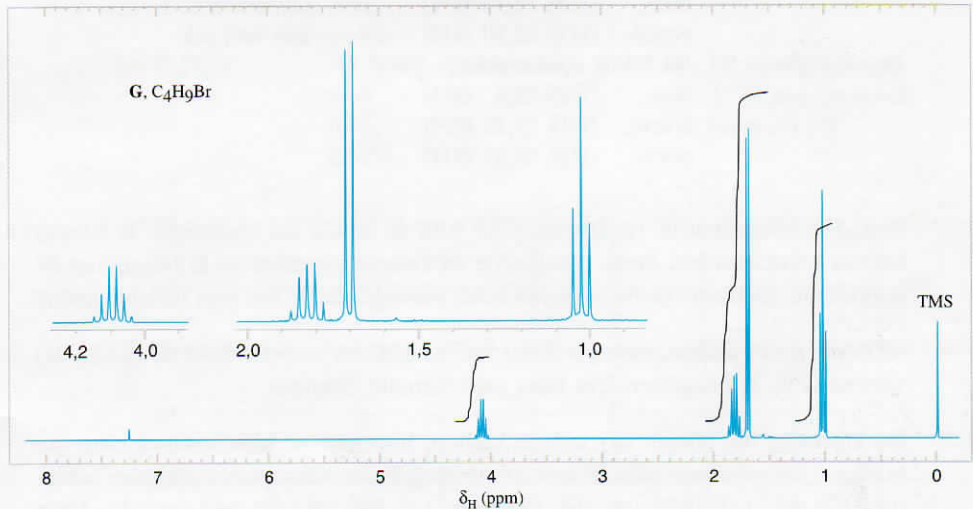
9.32 İki karbonlu bir bileşik (J) sadece karbon, hidrojen ve klor içermektedir. Bu bileşiğin nispeten basit olan İR spektrumu aşağıda verilen soğurma piklerine sahiptir: 3125 cm^{-1} (o), 1625 cm^{-1} (o), 1280 cm^{-1} (o), 820 cm^{-1} (k), 695 cm^{-1} (k). J'nin 1H NMR spektrumu ise δ 6,3'te ortaya çıkan bir birliden ibarettir. Çizelge 2.4'ü kullanarak J bileşiği için bir yapı formülü öneriniz.



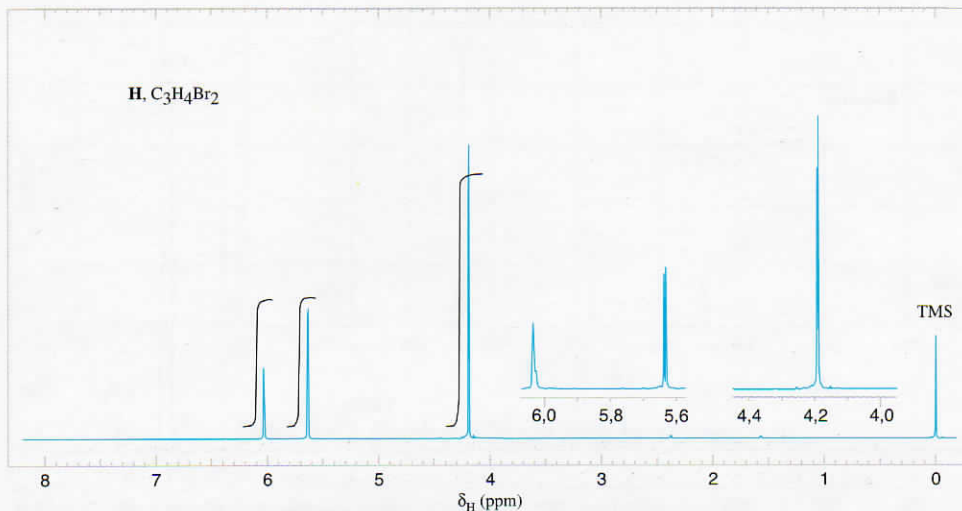
Şekil 9.46 Problem 9.30'da verilen E bileşiğinin İR spektrumu. (Spektrum, Sadtler Research Laboratories, Inc, Philadelphia'nın izniyle kullanılmıştır).

9.33 Molekül formülü $C_4H_8O_2$ olan **K** bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde kaydedilen 1H NMR spektrumu, δ 1,35'te bir ikili, δ 2,15'te bir birli, δ 3,75'te geniş bir birli (1H) ve δ 4,25'te bir dördlünden (1H) oluşmaktadır. Eğer bileşiğimiz D_2O da çözümlenerek spektrum kaydedilirse, yine benzer bir 1H NMR spektrumu elde edilmekte ama bu kez δ 3,75'teki sinyal yok olmaktadır. Ayrıca bileşiğin İR spektrumu, 1720 cm^{-1} civarında kuvvetli bir pik göstermektedir. (a) **K** bileşiği için bir yapı formülü öneriniz. (b) Çözücü, olarak D_2O kullanıldığında, δ 3,75 sinyalinin neden kaybolduğunu açıklayınız.

***9.34** Varsayalım ki, elimizde bulunan belirli bir 1H NMR spektrumunda, şiddetleri kabaca birbirine eşit olan iki pik yer almaktadır. Siz, bu iki pikin aralarında eşleşme bulunmayan farklı protonlara ilişkin ve değişik kimyasal kayma değerlerinde ortaya çıkan *birli* pikler mi olduğu, yoksa bu iki pikin komşu bir protonun etkisinden kaynaklanan bir *ikili* mi olduğu konusunda kararsız kalıyorsunuz. Bu iki olasılıktan hangisinin doğru olduğunu anlamak için nasıl bir işlem yaparsınız?



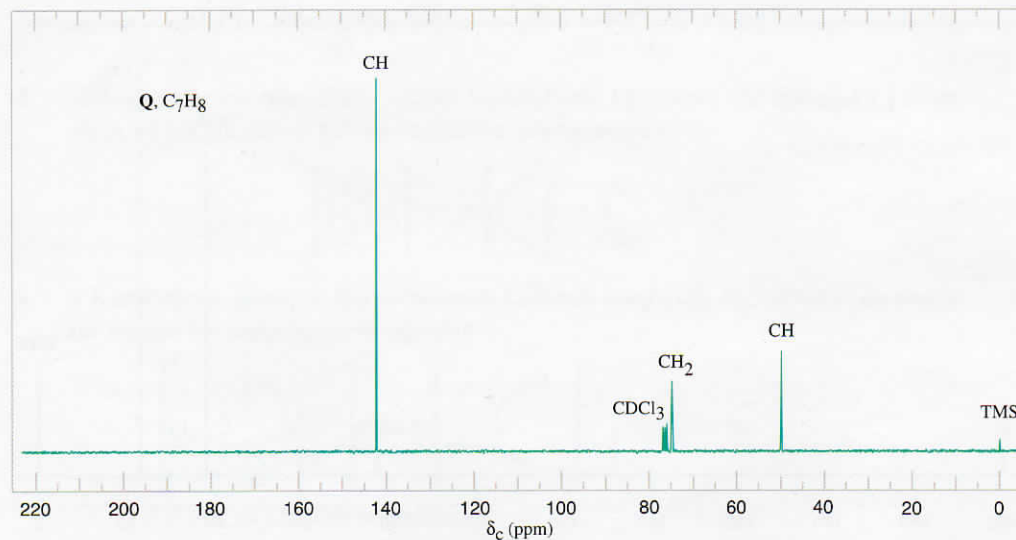
Şekil 9.47 Problem 9.31'de verilen G bileşiğinin 300 MHz 1H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca görülmektedir.



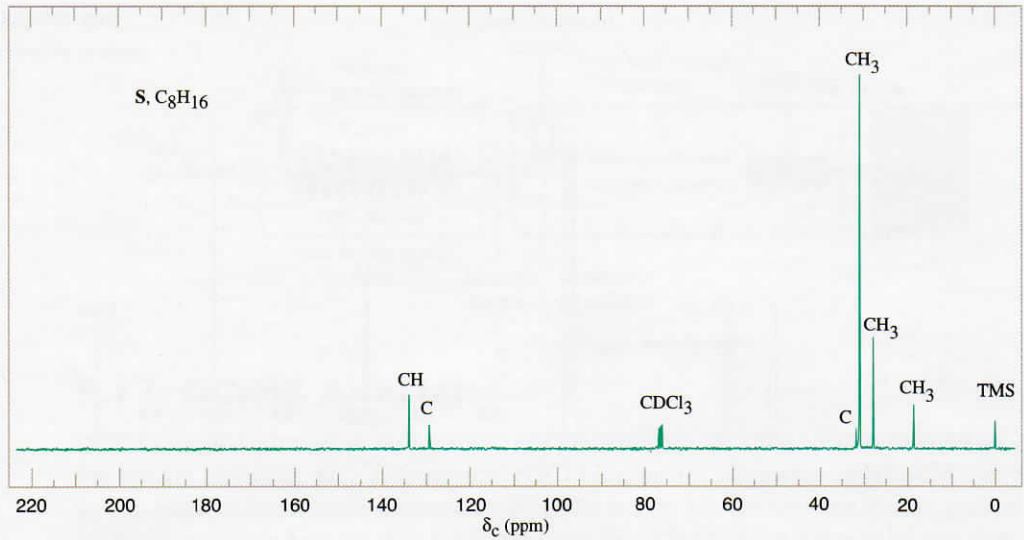
Şekil 9.48 Problem 9.31’de verilen H bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR Spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca görülmektedir.

9.35 O (C_6H_8) Bileşiği bir katalizör varlığında iki eşdeğer mol hidrojenle tepkimeye girerek P (C_6H_{12}) bileşiğini oluşturmaktadır. O’nun proton-eşleşmesiz ^{13}C spektrumunda δ 26,0 ve δ 124,5 değerlerinde iki birli bulunmaktadır. O’nun DEPT ^{13}C spektrumunda ise, δ 26,0’da CH_2 ve δ 124,5’te CH gruplarına ait sinyaller ortaya çıkmaktadır. O ve P bileşikleri için birer yapı formülü öneriniz.

***9.36** Q Bileşiğinin molekül formülü C_7H_8 ’dir. Katalitik hidrojenlenmeyle Q, R (C_6H_{12})’ye dönüşmektedir. Q’nun genişband proton-eşleşmesiz ^{13}C spektrumu Şekil 9.49’da verilmiştir. Q ve R bileşikleri için birer yapı formülü öneriniz.

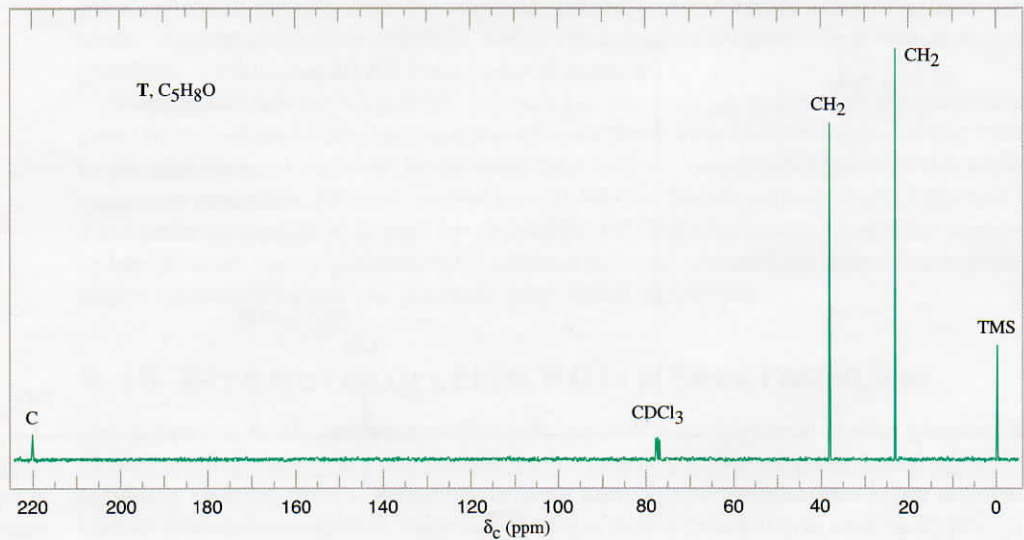


Şekil 9.49 Problem 9.36’da verilen Q bileşiğinin, genişband proton-eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumu. DEPT ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen bilgiler her bir pik üzerinde gösterilmiştir.



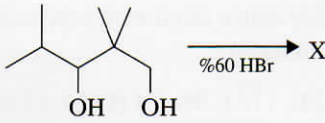
Şekil 9.50 Problem 9.37’de verilen S bileşiğinin genişband proton-eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumu. DEPT ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen bilgiler her bir pik üzerinde gösterilmiştir.

- *9.37** Genişband proton-eşleşmesiz spektrumu Şekil 9.50’de verilen S (C_8H_{16}) bileşiği, bromun karbon tetraklorürdeki çözeltisinin rengini gidermektedir. S bileşiği için bir yapı formülü öneriniz.
- 9.38** T ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$) Bileşiği, 1745 cm^{-1} ’de kuvvetli bir İR soğurma bandına sahiptir ve genişband proton-eşleşmesiz ^{13}C spektrumu Şekil 9.51’de verilmiştir. T bileşiği için bir yapı formülü öneriniz.



Şekil 9.51 Problem 9.38’de verilen T bileşiğinin, proton-eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumu. DEPT ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen bilgiler her bir pikin üzerinde gösterilmiştir.

*9.39



X Ürününün İR spektrumunda 3590 ve 3650 cm^{-1} değerlerinde hiç bir soğurma piki bulunmamakta, ancak 1370 ve 1380 cm^{-1} değerlerinde soğurma pikleri yer almaktadır. Bu son iki pikten hangisi *ikiz* -dimetil gruplarına aittir? X'in kütle spektrumu aşağıdaki pikleri içermektedir:

Bağıl şiddetleri sırasıyla 1: 2: 1 olan m/z değerleri 270, 272 ve 274 olan pik grubu.

Bağıl şiddetleri yaklaşık birbirine eşit olan m/z 191 ve m/z 193'te ortaya çıkan başka bir pik grubu.

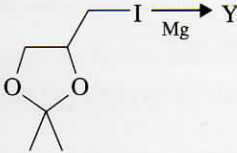
NMR Spektrumları:

(a) ^1H Spektrumunda, δ 1,70 ve δ 1,80'de, bağıl alanları 3 : 1 olan iki birli bulunmaktadır.

(b) ^{13}C Spektrumu, 32 (CH_3), 40 (CH_2) ve 54 (kuaterner C) piklerine sahiptir.

X'in yapı formülü nedir? X'in oluşumunu gösteren bir mekanizma öneriniz.

*9.40



(Bu tepkime, magnezyum ile alkil halajenürler arasında yer alan tipik bir tepkime değildir.)

Y Ürününün spektrumundan yorumlanması kolay olmayan veriler elde edilmektedir.

Y'nin kütle spektrumunda en şiddetli pik m/z 215 değerinde ortaya çıkmaktadır. Benzer maddelere analog olarak bu pikin M-15 iyonundan kaynaklandığı bilinmektedir.

Y'nin ^1H NMR spektrumu, δ 3,4'teki ikilinin (2H) δ 1,64'teki çokluyla (4H) yer değişmesi dışında, esasen çıkış maddesinin spektrumuna benzemektedir.

Y bileşiğinin yapı formülü nedir?

- Aşağıda verilen bilgiler A ve B bileşiklerinin yapısını açıklayıcı verilerdir. A ve B'nin molekül kütleleri eşittir ve her ikisi de HCl'nin seyreltik sulu çözeltisinde çözünmektedir. A'nın kütle spektrumunda M^+ 149 (şiddeti temel pikin %37,1'i) ve $M^+ + 1$ 150 (şiddeti moleküler iyonun %4,2'si) pikleri gözlenmektedir. A ve B'ye ilişkin diğer spektroskopik özellikler aşağıda verilmiştir. Verilen spektroskopik özellikleri değerlendirerek, A ve B için önerdiğiniz yapı formüllerini doğrulayınız. Bu yapılardan beklenen NMR spektrumlarını taslak halinde çizin.

- HA'nın İR spektrumu 3300–3500 cm^{-1} bölgesinde iki band vermektedir. Genişband proton-eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumu aşağıdaki sinyalleri göster-



ÖĞRENME GRUBU
PROBLEMLERİ

mektedir (DEPT ^{13}C spektrumlarından elde edilen bilgiler ^{13}C kimyasal kayma değerleri ile birlikte parantez içinde verilmiştir):

^{13}C NMR: δ 140 (C), 127 (C), 125 (CH), 118 (CH), 24 (CH_2), 13 (CH_3)

- b.** B bileşiğinin İR spektrumu $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde band göstermemektedir. Genişband proton-eşleşmesiz ^{13}C spektrumunda aşağıdaki sinyaller görülmektedir (DEPT ^{13}C spektrumlarından elde edilen bilgiler ^{13}C kimyasal kayma değerleri ile birlikte parantez içinde verilmiştir):

^{13}C NMR: δ 147 (C), 129 (CH), 115 (CH), 111 (CH), 44 (CH_2), 13 (CH_3).

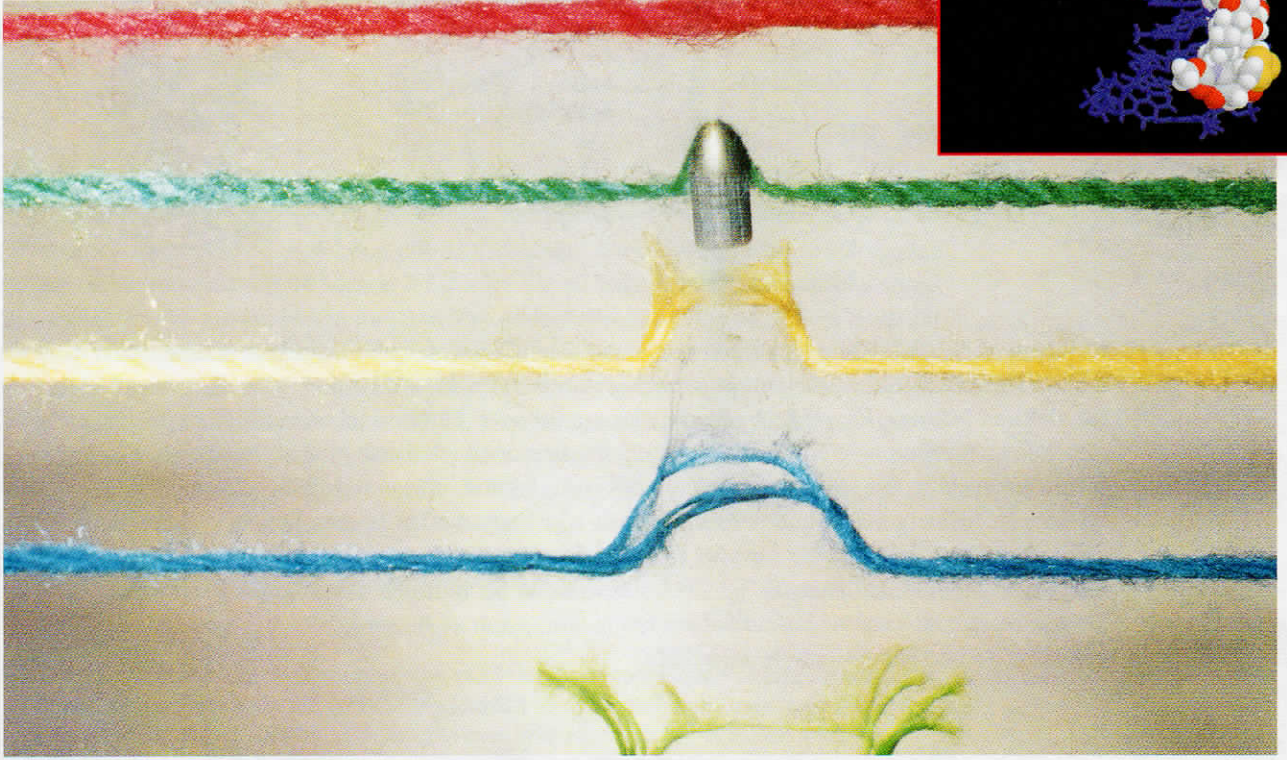
- 2.** Molekül formülleri $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ olan iki bileşiğe ilişkin ^1H ve ^{13}C NMR bulguları aşağıda verilmiştir. Her iki bileşik de $1710\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kuvvetli bir İR soğurmasına sahiptir. Spektrumları yorumlayınız ve bu bileşiğin yapı formüllerini yazınız. Her bir NMR spektrumunu çiziniz.

- a.** ^1H NMR: δ 2,55 (yedili 1H), 2,10 (birli, 3H), 1,05 (ikili 6H)

^{13}C NMR: δ 212,6, 41,5, 27,2, 17,8

- b.** ^1H NMR: δ 2,38 (üçlü, 2H), 2,10 (birli, 3H), 1,57 (altılı, 2H), 0,88 (üçlü, 3H)

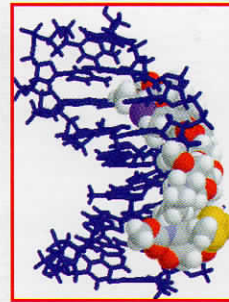
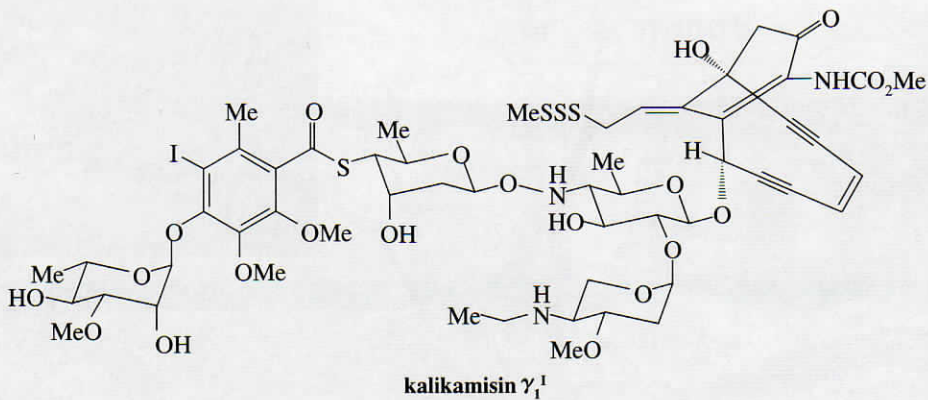
^{13}C NMR: δ 209,0, 45,5, 29,5, 17,0, 13,2



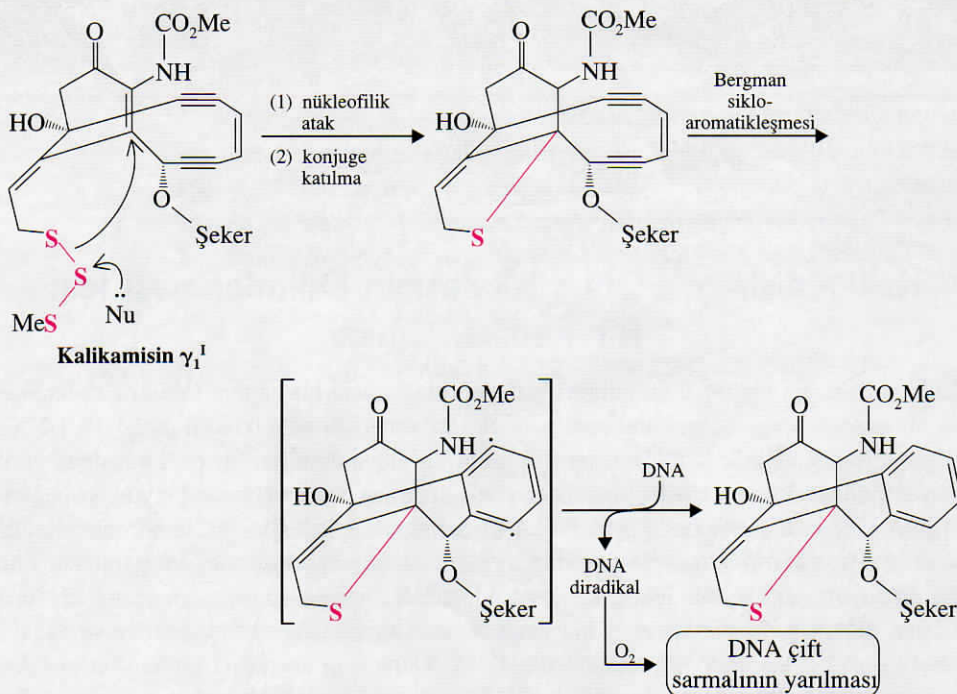
Radikal Tepkimeleri

Kalikamisin γ_1^I : DNA İskeletinin Dilimlenmesi İçin Bir Radikal Cihazı

Kalikamisin γ_1^I , öldürücü etkinliğini gizleyen olağanüstü bir yapıya sahiptir. Kalikamisin γ_1^I 'in bir ucunda, organik moleküllerde pek sık rastlanmayan ve nükleofil etkisiyle, DNA iskeletinin dilimler halinde parçalanması için etkin bir araca dönüşen bir endiin sistemi bulunmaktadır. Kalikamisin γ_1^I , işte bu kısımdan DNA üzerinde bulunan uygun bir yuvaya bağlanır. Kalikamisin γ_1^I ve benzerlerine büyük bir klinik ilgi vardır. Çünkü bunlar, tümör hücreleri üzerinde olağan üstü bir öldürücü etkiye sahiptir. Ayrıca bunların apoptosis (programlanmış hücre ölümü) başlatma etkilerinin varlığı da gösterilmiştir. *Micromonospora echinospora* adı verilen bakteriler, diğer organizmalara karşı kimyasal bir savunucu olduğu tahmin edilen ve doğal bir metabolit olan kalikamisin γ_1^I üretmektedir. K. C. Nicolau ve araştırma grubu (Scripps Araştırma Enstitüsü, Kaliforniya Üniversitesi, San Diego) tarafından kalikamisin γ_1^I 'in tam olarak sentezlenebilmesi, sentetik organik kimyada olağanüstü bir başarı olmuştur. Bu araştırma grubunun kalikamisin ve benzerlerinin sentezi ve başka pek çok araştırmacının çalışmaları, bizim bu maddenin biyolojik ve kimyasal özelliklerinin büyüleyiciliğini kavramamızı sağlamıştır.



Kalikamisin γ_1^1 in DNA molekülünü parçalama özelliği, onun karbon radikalleri üreten bir moleküler makina olarak davranmasından kaynaklanmaktadır. Bir karbon radikali, üzerinde tek elektron bulunan, kararsız ve çok etkin bir ara üründür. Oluşan karbon radikali, başka bir molekülden bir proton ve bir elektron (yani hidrojen atomu) çıkarak yeniden kararlı bir moleküle dönüşebilir. Bu yolla, radikal üzerindeki tek elektron, oluşan bağdaki elektron çiftinin bir parçası haline gelir. (Bunu gerçekleştirmek için başka yollar da mümkündür). Hidrojen atomu kaybeden molekül ise yeni bir radikale dönüşür. Kalikamisin γ_1^1 'in radikal silâhları etkinleştirildiğinde, kalikamisin γ_1^1 DNA iskeletinden bir hidrojen atomu koparır. Bu olay, DNA molekülünü kararsız bir radikal ara ürüne dönüştürür ve bu süreç, DNA çift sarmalının yarılması ve hücrenin ölümüyle sonuçlanır.



Bölüm 17'de "DNA'nın Parçalanması için Kalikamisin γ_1^1 Aktivasyonunun Kimyası" adlı çerçevesi kısmında kalikamisin γ_1^1 konusunu tekrar ele alacağız ve yapısını bir radikal üretim makinası olarak yeniden modellendireceğiz.

10.1 GİRİŞ

Buraya kadar mekanizmasını incelediğimiz tüm tepkimeler **iyonik tepkimelerdi**. İyonik tepkimeler, kovalent bağların **heterolitik olarak** bölünmeye uğradığı tepkimelerdir ve bu tür tepkimelerde ilgili iyonlar ürün, ara ürün ya da tepkimeye giren madde konusunda olabilirler.

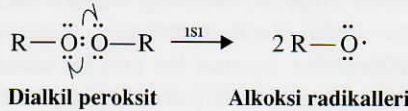
Tepkimelerin geniş bir bölümü ise, kovalent bağların **homolitik** bölünmeye uğramasıyla **radikal** (ya da **serbest radikal**) adı verilen ve üzerlerinde eşleşmemiş elektron bulunan ara ürünlerin olduğu bir mekanizma içerir.



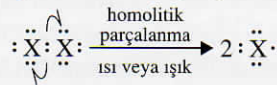
Bu basit örnekte, tepkime mekanizmalarının yazılmasında kullanılan başka bir eğri ok tipi görülmektedir. Burada tek bir elektronun (daha önce yaptığımız gibi bir elektron çiftinin değil) hareketini göstermek için **tek çengelli oklar** kullanılmıştır. Bu örnekte A ve B gruplarının her biri, bunları birbirine bağlayan kovalent bağdaki elektronlardan birini alarak ortaya çıkmışlardır.

10.1A Radikallerin Oluşumu

Kovalent bağların homolitik bölünmeye uğraması için enerji vermek gerekir (Alt bölüm 10.2) ve bu işlem genellikle iki şekilde gerçekleştirilir: numuneyi ısıtmak veya ışığa maruz bırakmak. Örneğin oksijen–oksijen birli bağının bulunduğu **peroksitler**, oksijen–oksijen bağı zayıf olduğundan, ısıtıldıklarında kolayca homolitik parçalanmaya uğrarlar. Bu parçalanma tepkimesinde ürün olarak iki alkoksi radikali oluşur.



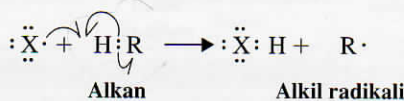
Halojen molekülleri de (X₂) nispeten zayıf bağlara sahiptir. Yakında göreceğimiz gibi, halojenler ısıtılır ya da halojen moleküllerinin soğurabilecekleri dalga boyunda bir ışığa maruz bırakılırlarsa, kolayca homolitik parçalanmaya uğrarlar.



Bu homolitik parçalanma tepkimesinin ürünleri halojen atomlarıdır ve bu halojen atomları, çiftleşmemiş bir elektron içerdikleri için radikaldirler.

10.1B Radikallerin Tepkimeleri

Küçük radikallerin hemen hemen tümü kısa ömürlü ve çok etkin türlerdir. Diğer moleküllerle çarpıştıklarında, onlardan bir elektron alarak, sahip oldukları tek elektronu çiftleyecek şekilde tepkimeye girerler. Bunu yapabilmelerinin tek yolu, çarpıştıkları molekülden bir atomu koparıp almalarıdır. Örneğin bir halojen atomu bir alkandan bir hidrojen atomu koparır. Bu hidrojen yakalama, halojen atomuna eşleşmemiş elektronuyla eşleşecek bir elektron (hidrojen atomundan) sağlar. Burada dikkat edilmesi gereken şey, bu tip tepkimelerde oluşan *diğer ürünün de bir radikal* olduğudur. Burada bu bir alkil radikali.



10.1	Giriş
10.2	Homolitik Bağ Ayrışma Enerjileri
10.3	Alkanların Halojenlerle Tepkimeleri
10.4	Metanın Klorlanması: Tepkime Mekanizması
10.5	Metanın Klorlanması: Enerji Değişimleri
10.6	Yüksek Alkanların Halojenlenmesi
10.7	Alkil Radikallerinin Geometrisi
10.8	Düzgün Dörtüzlü Stereomerkez Oluşturan Tepkimeler
10.9	Alkenlere Radikal Katılması: Hidrojen Bromürün Anti-Markovnikov Katılması
10.10	Alkenlerin Radikalik Polimerleşmesi: Zincir-Büyütme Polimerleri
10.11	Diğer Önemli Radikal Tepkimeleri

Biyoloji, Tıp ve Endüstride Radikaller

Radikal tepkimeleri biyoloji ve tıpta yaşamsal bir öneme sahiptir ve yaşayan herşeyin her yerinde her an gerçekleşmektedir. Çünkü radikaller, metabolizmanın normal işleyişi sırasında sürekli olarak üretilmektedirler. Aslında radikallerle *iç içe* yaşamaktayız. Moleküler oksijenin ($\cdot\ddot{O}-\ddot{O}\cdot$) kendisi bir diradikaldır (Altbölüm 10.11A). Bir başka radikal ise, normal hücre fonksiyonundaki önemi şüphe götürmeyen nitrik oksit ($\cdot\ddot{N}=\ddot{O}\cdot$). Nitrik oksitin canlı sistemlerde olağanüstü sayıda ve çok önemli rollere sahip olduğu belirlenmiştir. Serbest nitrik oksit oldukça kararsız ve potansiyel bir toksik gaz olmasına rağmen, biyolojik sistemlerde kan basıncının düzenlenmesi, kanın pıhtılaşması, sinir iletişimi ve imün sistemini tümör hücrelerine karşı harekete geçirme gibi görevler üstlenmiştir. Nitrik oksit, halen doğanın en şaşırtıcı kimyasal habercisi olarak biyolojik sistemin her tarafına sürekli olarak bilgi ileten bir projektör konumundadır. 1998 Nobel Tıp Ödülü, NO'nun bu özelliğini keşfederek onun bir sinyal taşıyıcı molekül olduğunu belirleyen ekibe (R. F. Furchgott, L. J. Ignarro, ve F. Murad) verilmiştir.

Bununla birlikte, radikaller oldukça etkin reaktif olduklarından, bedenın tüm organlarında kontrol edilemeyen hasarlara yol açabilirler. Bu nedenle, radikallerin ömrü kısaltan kronik hastalıkların gelişimine yol açtığı düşüncesiyle, bunların “yaşlanma sürecinde” çok büyük bir öneme sahip olduklarına inanılmaktadır. Örneğin radikallerin kanser ve damar tıkanıklığı hastalıklarının gelişmesindeki önemine ilişkin pek çok delil bulunmakta ve bunların sayısı sürekli olarak artmaktadır. Süperoksit ($O_2^{\cdot-}$) adı verilen ve doğal olarak oluşan bir radikalın durumu ise tam bir paradokstur. Çünkü bu radikalın imün sistemini patojenlere (hastalık oluşturan mikrop ve virüsler) karşı harekete geçirme özelliğinin yanı sıra belirli bazı hastalıkları geliştirme etkisi de bulunmaktadır. Bedendeki süperoksit düzeyini süperoksit dismutaz adı verilen bir enzimin düzenlemektedir (Altbölüm 10.11A). Solunan sigara dumanındaki radikaller, akciğerlerdeki antiproteazı deaktive ederler ve bu deaktivasyon da enfizem adı verilen hastalığın gelişmesine yol açar. Bakterilerin salgıladığı doğal bir ürün olan kalikamisin, tümör hücrelerine saldırarak, radikal tepkimeleriyle onların DNA'sını parçaladığı için klinik öneme sahip olduğunu da bölüm girişinde görmüştük.

Radikal tepkimeleri pek çok endüstriyel işlemde de önemli yer tutmaktadır. Polietilen, Teflon ve polistiren gibi faydalı “plastiklerin” ya da *polimerlerin* üretiminde radikal tepkimelerinin nasıl kullanılacağını Altbölüm 10.10'da göreceğiz (Konuya ilişkin ilave bilgi, bu bölümün sonunda yer alan Özel Konu A kısmında verilmiştir). Radikal tepkimeleri, petrolden benzin ve diğer yakıtların oluşturulduğu kriting işleminin de temel tepkimeleridir. Dahası, yakıtların enerjiye dönüştüğü yanma olayı da radikal tepkimeleri içermektedir (Altbölüm 10.10B).

Özel Örnek

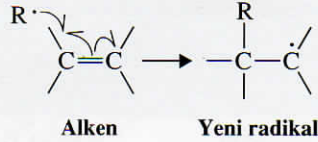


Metan

Metil
radikali

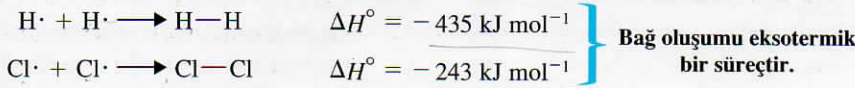
Tepkimenin gelişim biçimi, radikal tepkimelerine has bir özelliktir. Şimdi radikallerin başka bir şekilde tepkimeye girdiği yeni bir örneği ele alalım: Bu örnekte radikaller iki-

li bağ içeren bir bileşikle tepkimeye girerek daha büyük yeni bir radikali oluşturmaktadır. (Bu tip tepkimeleri Alt bölüm 10.10'da inceleyeceğiz).



10.2 HOMOLİTİK BAĞ AYRIŞMA ENERJİLERİ

Atomlar molekülleri oluşturmak için birleştiklerinde, kovalent bağ oluşurken enerji açığa çıkar. Yani tepkime öncesi atomlara kıyasla ürün moleküllerinin entalpisi daha düşüktür. Örneğin, hidrojen moleküllerini oluşturmak üzere hidrojen atomlarının birleşme tepkimesi *eksotermik* bir tepkimedir ve hidrojenin her molü için 435 kJ ısı açığa çıkar. Benzer şekilde, klor atomları klor moleküllerini oluşturmak üzere birleştirildiklerinde 243 kJ mol⁻¹ ısı açığa çıkar.



Kovalent bağların kırılması için enerji verilmelidir. Sadece bağ kırılmaların yer aldığı tepkimeler her zaman endotermiktir. Hidrojen veya klorun kovalent bağlarını homolitik olarak kırmak için gereken enerji, molekülü oluşturmak için ayrı atomlar birleştirildiğinde açığa çıkan enerjiyle tam olarak eşittir. Bununla birlikte bağın kırıldığı tepkimelerde ΔH° pozitifdir.



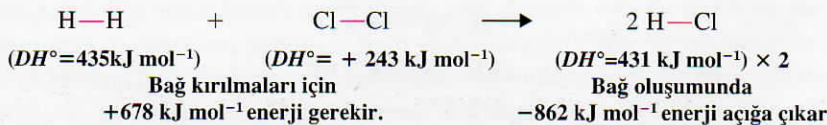
Kovalent bağları kırmak için gerekli enerjiler, kovalent bağların birçok tipi için deneysel olarak tayin edilmiştir. Bu enerjilere, **homolitik bağ ayrışma enerjileri** adı verilir ve genel olarak DH° sembolüyle ifade edilir. Buna göre, hidrojen ve klorun homolitik bağ ayrışma enerjileri, aşağıdaki gibi yazılmalıdır.



Çeşitli kovalent bağların homolitik bağ ayrışma enerjileri Çizelge 10.1'de verilmiştir.

10.2A Homolitik Bağ Ayrışma Enerjileri ve Tepkime Isıları

Bağ ayrışma enerjileri, göreceğimiz gibi çeşitli şekillerde kullanılmaktadır. Örneğin bir tepkimenin entalpi değişiminin (ΔH°) hesaplanmasında kullanılabilirler. Böylesi bir hesaplama (aşağıdaki tepkimeye bakınız), ΔH° değerinin, **bağ kırılmalarında pozitif, bağ oluşumlarında ise negatif** olacağı unutulmamalıdır. Bir örnek olarak, 1 mol hidrojenle 1 mol klorun birleşerek 2 mol hidrojen klorür oluşturduğu tepkimeyi ele alalım. Çizelge 10.1'den aşağıda verilen DH° değerlerini elde edebiliriz.



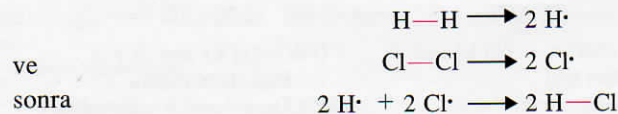
Çizelge 10.1 Birli Bağların 25°C'da Homolitik Bağ Ayrışma Enerjileri, DH°

$A : B \longrightarrow A^\cdot + B^\cdot$			
Kırılan Bağlar (kırmızıyla gösterilen)	kJ mol ⁻¹	Kırılan Bağlar (kırmızıyla gösterilen)	kJ mol ⁻¹
H—H	435	(CH ₃) ₂ CH—Br	285
D—D	444	(CH ₃) ₂ CH—I	222
F—F	159	(CH ₃) ₂ CH—OH	385
Cl—Cl	243	(CH ₃) ₂ CH—OCH ₃	337
Br—Br	192	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ —H	410
I—I	151	(CH ₃) ₃ C—H	381
H—F	569	(CH ₃) ₃ C—Cl	328
H—Cl	431	(CH ₃) ₃ C—Br	264
H—Br	366	(CH ₃) ₃ C—I	207
H—I	297	(CH ₃) ₃ C—OH	379
CH ₃ —H	435	(CH ₃) ₃ C—OCH ₃	326
CH ₃ —F	452	C ₆ H ₅ CH ₂ —H	356
CH ₃ —Cl	349	CH ₂ =CHCH ₂ —H	356
CH ₃ —Br	293	CH ₂ =CH—H	452
CH ₃ —I	234	C ₆ H ₅ —H	460
CH ₃ —OH	383	HC≡C—H	523
CH ₃ —OCH ₃	335	CH ₃ —CH ₃	368
CH ₃ CH ₂ —H	410	CH ₃ CH ₂ —CH ₃	356
CH ₃ CH ₂ —F	444	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —CH ₃	343
CH ₃ CH ₂ —Cl	341	CH ₃ CH ₂ —CH ₂ CH ₃	351
CH ₃ CH ₂ —Br	289	(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	335
CH ₃ CH ₂ —I	224	(CH ₃) ₃ C—CH ₃	498
CH ₃ CH ₂ —OH	283	HO—H	377
CH ₃ CH ₂ —OCH ₃	335	HOO—H	213
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —H	410	HO—OH	157
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —F	444	(CH ₃) ₃ CO—OC(CH ₃) ₃	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —Cl	341	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} - \text{OCC}_6\text{H}_5 \end{array}$	139
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —Br	289	CH ₃ CH ₂ O—OCH ₃	184
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —I	224	CH ₃ CH ₂ O—H	431
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —OH	383	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C} - \text{H} \end{array}$	364
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —OCH ₃	335		
(CH ₃) ₂ CH—H	395		
(CH ₃) ₂ CH—F	439		
(CH ₃) ₂ CH—Cl	339		

Toplam tepkime eksotermiktir:

$$\Delta H^\circ = (-862 \text{ kJ mol}^{-1} + 678 \text{ kJ mol}^{-1}) = -184 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Hasaplamalarımızı yapabilmek amacıyla, tepkimenin aşağıda verilen mekanizmaya göre yürüdüğünü varsayıyoruz.



Bu yazılan mekanizma, tepkimenin gerçekten bu şekilde yürüdüğünü göstermez. Ancak, tepkime ısısı, ΔH° termodinamik bir büyüklüktür ve yalnızca tepkimeye giren moleküllerin başlangıç ve son hallerine bağlıdır. ΔH° değeri, izlenen mekanizmadan bağımsızdır ve bu nedenle yaptığımız hesaplama geçerlidir.

Aşağıdaki tepkimeler için tepkime ısılarını, ΔH° , hesaplayınız:

◀ **Problem 10.1**

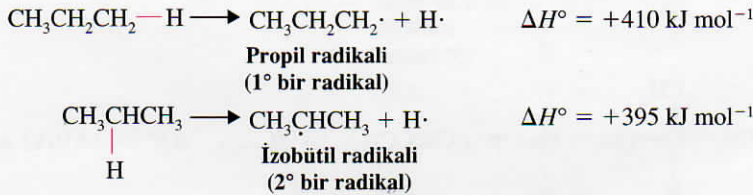
- (a) $\text{H}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2 \text{HF}$
- (b) $\text{CH}_4 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{HF}$
- (c) $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
- (d) $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$
- (e) $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$
- (f) $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$
- (g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHClCH}_3 + \text{HCl}$
- (h) $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{HCl}$

10.2B Homolitik Bağ Ayrışma Enerjileri ve Radikallerin Bağlı Kararlılığı

Homolitik bağ ayrışma enerjileri, radikallerin bağlı kararlılıklarının tahmin edilmesinde bize uygun bir yöntem sağlar. Eğer Çizelge 10.1'de verilen verileri incelersek, propanın birincil ve ikincil C—H bağları için aşağıda verilen değerleri buluruz.



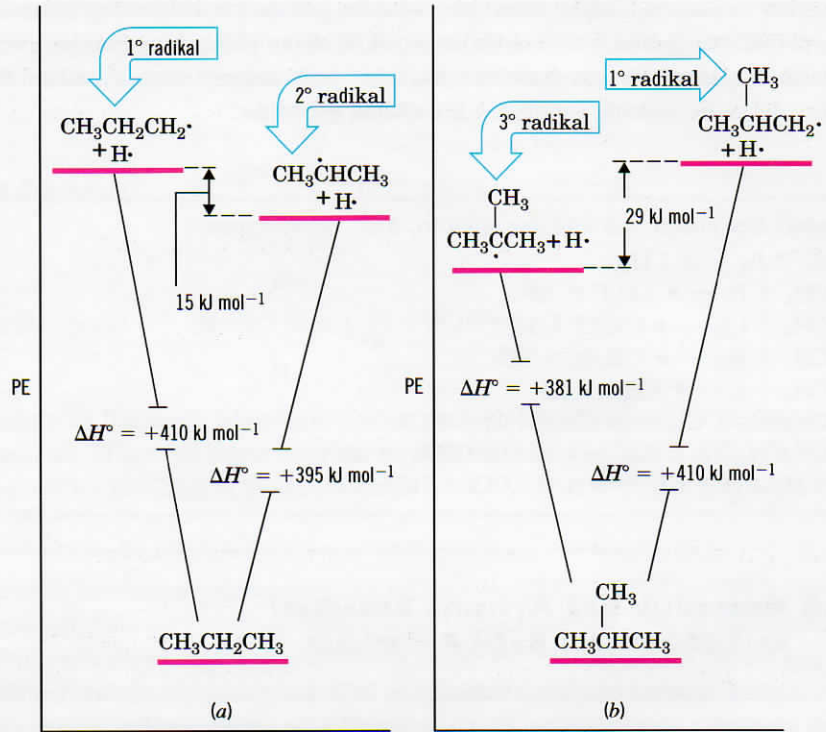
Bu, söz konusu C—H bağlarının homolitik bir kırılma tepkimesine uğradığı anlamına gelmektedir ve ΔH° değerleri aşağıda verilmiştir.



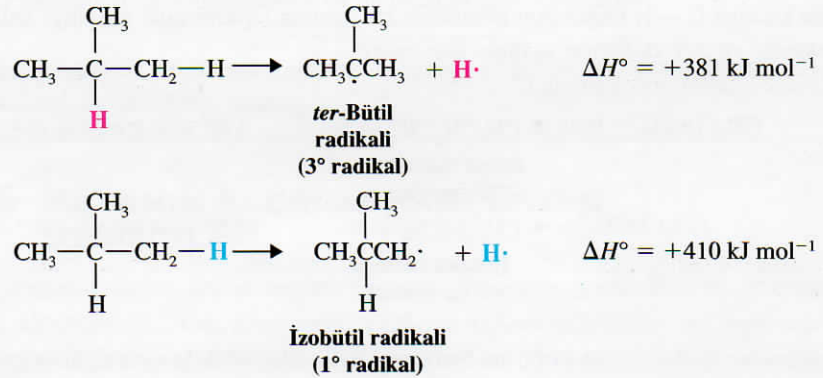
Bu tepkimeler iki bakımdan birbirine benzemektedir: Her ikisi de aynı alkanla (propan) başlamakta ve bir alkil radikaliyle bir hidrojen atomu üretmektedir. Ancak, gereken enerji ve oluşturdukları radikal tipi açısından farklıdırlar ve bu farklar birbiriyle ilişkilidir.

Alkil radikalleri, çiftleşmemiş elektron içeren karbon atomuna bağlı olarak, 1°, 2° ve 3° şeklinde sınıflandırılır. Aynı bileşikten (propan) birincil bir radikal (propil radikali) oluşturmak için gereken enerji, ikincil bir alkil radikali (izopropil radikali) oluşturmak için gereken enerjiden daha büyüktür. Bu sonuç, birincil radikalin daha fazla enerji soğurduğu ve bu nedenle daha büyük bir *potansiyel enerjiye* sahip olduğu anlamına gelmektedir. Kimyasal türlerin bağlı kararlılıkları, onların potansiyel enerjileriyle ters orantılı olduğundan örneğimizdeki ikincil radikal birincil radikalden *daha kararlı* radikal olmalıdır (Şekil 10.1a). Gerçekten de, ikincil izopropil radikali birincil propil radikalden 15 kJ mol^{-1} daha kararlıdır.

Şekil 10.1 (a) Propanla bağlantılı olarak, propil ve izopropil radikallerinin (+H \cdot) potansiyel enerjilerinin kıyaslanması. İzopropil radikali—bir 2° radikal—1° propil radikalinden 15 kJ mol⁻¹ daha karardır. **(b)** İzobütanla bağlantılı olarak, *ter*-bütil ve izobütil radikallerinin (+H \cdot) potansiyel enerjilerinin kıyaslanması. Üçüncül radikal birincil radikalden 29 kJ mol⁻¹ daha karardır.



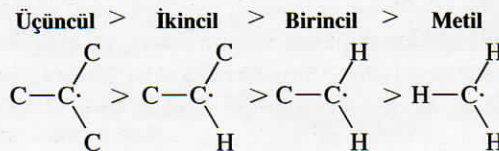
Çizelge 10.1'deki verileri kullanarak benzeri bir kıyaslamayı, izobütana göre *ter*-bütil (3° radikal) ve izobütil (1° radikal) radikalleri için de yapabiliriz.



Bağlı radikal kararlılığı.

Bu iki radikalın kararlılıkları arasında oldukça büyük bir fark bulunmaktadır (Şekil 10.1b) ve üçüncül radikal birincil radikalden 29 kJ mol⁻¹ daha karardır.

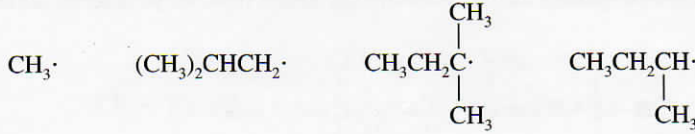
Bu örneklerde ortaya koyduğumuz durum, genelde tüm alkil radikalleri için geçerlidir ve bunların bağlı kararlılıkları aşağıda verilmiştir:



Alkil radikallerinin kararlılık sırası ve dayandığı neden karbonyum iyonlarınıninkiyle aynıdır (Altbölüm 6. 12 B). Alkil radikalleri yüksüz olmalarına rağmen, üzerinde tek elektron bulunan karbon atomları *elektron eksikliğine* sahiptir. Bu yüzden, bu karbona bağlı bulunan elektron verici alkil grupları radikalın kararlılığını artırır ve bağlanan alkil grupları sayısı arttıkça radikalın kararlılığı artar.

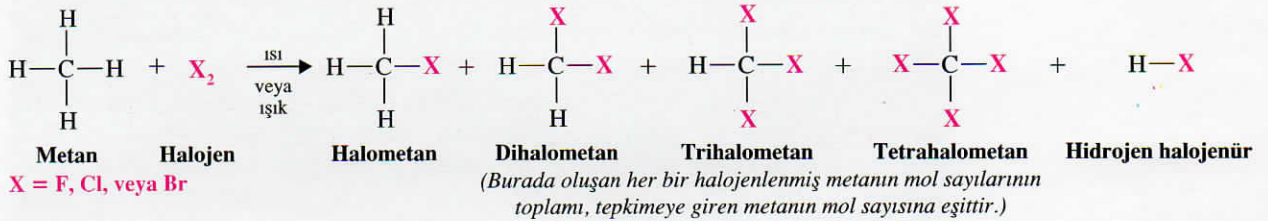
Aşağıda verilen radikalleri, kararlılıklarının azalışlarına göre sıralayınız.

◀ **Problem 10.2**



10.3 ALKANLARIN HALOJENLERLE TEPKİMELERİ

Metan, etan ve diğer alkanlar, halojen ailesinin ilk üç üyesi olan flor, klor ve bromla tepkimeye girerler. Alkanlar iyotla dikkate değer bir tepkime vermezler. Halojenlerin metanla tepkimesinde, halometanların bir karışımı ile hidrojen halojenür elde edilir.



Bir alkanın bir halojenle verdiği tepkime, **halojenlenme** adı verilen bir **yer değiştirme tepkimesidir**. Bir monohaloalkan oluşturan genel tepkime aşağıdaki şekilde yazılabilir:



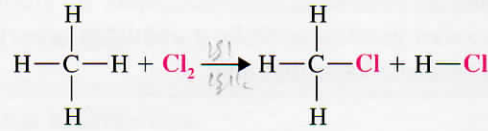
Bu tepkimelerde halojen atomu, alkanın bir ya da daha çok hidrojen atomuyla yer değiştirir.

10.3A Çoklu Yer Değiştirme Tepkimesi ve Seçicilik

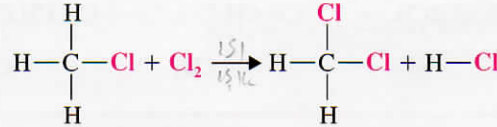
Alkanların halojenlenme tepkimelerinin karmaşık bir yanı da, hemen hemen her zaman çoklu yer değiştirme tepkimelerinin gerçekleşmesidir. Bu bölümün başlangıcında gördüğümüz gibi, metanın halojenlemesinde monohalometan, dihalometan, trihalometan ve tetrahalometanların bir karışımı elde edilir. Çünkü karbona bağlı bulunan hidrojenlerin hepsi de flor, klor ve bromla tepkime verebilme yeteneğine sahiptir.

Bir örnek olarak metanla klor arasındaki tepkimeyi ele alalım. Metanla kloru karıştırdıktan sonra (oda sıcaklığında her iki madde de gazdır) ısıtırsak ya da karışımı ışığa maruz bırakırsak şiddetli bir tepkime başlar. Başlangıçta, yani karışımında sadece metan

ve klor varken, yalnızca bir tek tepkime gerçekleşir ve ürün olarak klorometan ve hidrojen klorür oluşur.



Ancak tepkime ilerledikçe, karışımdaki klorometan derişimi artar ve ikinci bir yer değiştirme tepkimesi oluşmaya başlar. Klorometan klorla tepkimeye girerek diklorometanı üretir.



Oluşan diklorometan, triklorometan vermek üzere tepkimeye girebilir ve triklorometan da karışımda biriktiğinde klorla tepkimeye girerek tetraklorometanı oluşturabilir. —Cl ile —H'nin yer değiştirme tepkimesinde, her zaman, bir H—Cl molekülü oluşur.

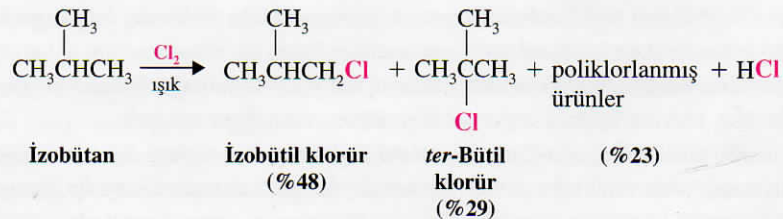
► Örnek Problem

Eğer bir sentezin amacı CH_3Cl elde etmekse, tepkime karışımında aşırı miktarda metan kullanılarak CHCl_3 miktarı çok fazla, CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve CCl_4 miktarları da en alt düzeyde tutulabilir. Bunun nasıl mümkün olduğunu açıklayınız.

Cevap

Metanın aşırı miktarda kullanılması, klorun metan molekülleriyle tepkimeye girme olasılığını en üst düzeye çıkaracaktır. Çünkü bu durumda, metanın karışımdaki derişimi her zaman diğerlerinden epeyce büyük olacaktır. Öte yandan, klorun CH_3Cl , CH_2Cl_2 ve CHCl_3 molekülleriyle tepkimeye girme olasılığı en alt düzeyde olacaktır. Çünkü bunların karışımdaki derişimleri her zaman oldukça küçük olacaktır. Tepkime bittikten sonra, tepkimeye girmemiş olan metan geri kazanılarak yeniden devreye sokulabilir.

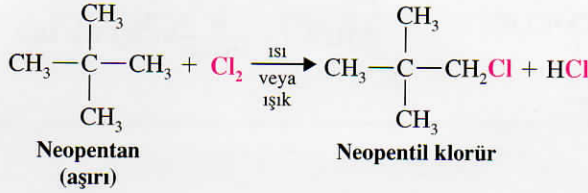
Yüksek alkanların birçoğunun klorlanması, daha fazla klorlanmış bileşikler kadar izomerik monokloro ürünler karışımını da verir. Klorun **seçiciliği pek fazla** değildir. Yani bir alkandaki hidrojen atomlarının değişik tipleri (birincil, ikincil ve üçüncül) arasında önemli bir ayrım gözetmez. Bu duruma bir örnek olarak, izobütanın ışıık-destekli monoklorlanması verilebilir.



Alkanların klorlanma tepkimesi, genel olarak, karmaşık bir ürünler karışımı verir. Bu yüzden, belirli bir alkil halojenürün elde edilmesi amaçlandığında bu, pek de kullanışlı bir sentez yöntemi değildir. Bunun bir istisnası, hidrojen atomlarının *tümünün bir-birine eşdeğer olduğu* bir alkanın (veya sikloalkanın) klorlanma tepkimesidir. [Eşdeğer hidrojen atomları, örneğin klor gibi, herhangi bir grupla yer değiştirdiklerinde aynı ürünü veren hidrojen atomlarıdır]. Örneğin, neopentan molekülü monoklorlanma tepkimesinde sadece bir tane ürün verebilir ve neopentanın aşırısı kullanılarak poliklorlanma en aza indirilebilir.



Klorlanma seçimli değildir.



Genelde brom, alkanlara karşı klordan daha düşük etkinliğe fakat tepkimeye girdiğinde atak yeri bakımından *daha fazla seçiciliğe* sahiptir. Bu konuyu daha sonra Alt-bölüm 10.6A'da ele alacağız.

10.4 METANIN KLORLANMASI: TEPKİME MEKANİZMASI

Alkanların *halojenlenme* tepkimesi bir radikal mekanizmasıyla gerçekleşir. Bunlarla ilgili incelemelerimize, alkanların halojenlenmesinin basit bir örneğiyle başlayalım: metanın klorla gaz fazında gerçekleşen tepkimesi.

Bu tepkime hakkında önemli pek çok gözlem yapılabilir:



Hatırlatma: Bu kitapta, tepkime mekanizmaları gösterilirken şu kurallar uygulanır:

1. veya okları her zaman elektronların hareket yönünü gösterir.
2. Tek çengelli oklar çiftleşmemiş bir elektronun atağını (veya hareketini) gösterir.
3. Çift çengelli oklar bir elektron çiftinin atağını (veya hareketini) gösterir.

1. Tepkime ısı veya ışıkla gerçekleştirilir. Oda sıcaklığında metan ve klor arasında, karışım ışıktan uzak tutulduğu sürece, farkedilebilir bir tepkime olmaz. Ancak, gaz karışımı UV ile ışınlanırsa ya da metanla klor karışımının sıcaklığı 100°C'un üzerine çıkarılırsa, tepkime karanlıkta bile gerçekleşir.

2. Işık-destekli tepkime oldukça verimlidir. Nispeten küçük miktarda bir ışık fonu, nispeten oldukça büyük miktarda klorlanmış ürünün oluşumunu sağlar.

Bu gözlemlere dayanan tepkime mekanizması pek çok basamak içerir. Bunların ilki, ısı veya ışığın etkisiyle klor molekülünün iki klor atomuna dönüşmesidir. Daha başka pek çok delil nedeniyle, klorun böyle tepkimeler verdiği bilinmektedir. Bundan başka, metanın klorlanma tepkimesini sağlayan ışığın frekansının, yalnızca klor moleküllerinin soğurabilecekleri değerde olduğu ve bu frekanstaki ışığın metan molekülleri tarafından soğurulmadığı gösterilebilir.

İlgili mekanizma aşağıda verilmiştir.

Tepkime için Bir Mekanizma

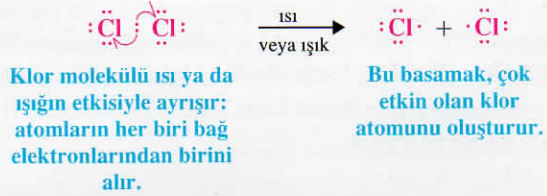
Metanın Radikal Klorlanması

Tepkime:

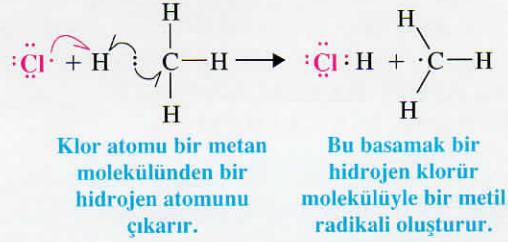


Mekanizma:

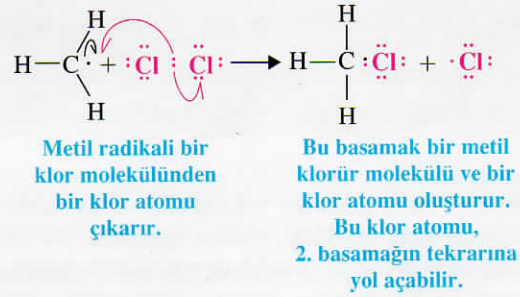
1. Basamak



2. Basamak



3. Basamak



3. Basamakta, çok etkin olan metil radikali klor molekülüyle tepkimeye girerek ondan bir klor atomu çıkarır ve tepkime, bir klorometan molekülüyle (tepkimenin son ürünlerinden biri) *bir klor atomunun oluşumuyla sonuçlanır*. Bu basamakta oluşan klor atomu, 2. basamağın tekrarına neden olması bakımında özel bir öneme sahiptir. Daha sonra 3. basamak tekrarlanır ve bu işlem bu şekilde yüzlerce ya da binlerce kez tekrarlanır (3. basamağın her tekrarlanışında bir klorometan molekülü oluşur). Burada olduğu gibi, her basamağında oluşan etkin ara ürünlerin tepkimedeki bir sonraki basamağın oluşmasına yol açtığı basamaklar serisi şeklindeki tepkimelere **zincir tepkimesi** adı verilir.

1. basamak, **zincir başlama basamağı** adını alır ve burada **radikaller üretilir**. 2. ve 3. basamaklara **zincir gelişme basamakları** adı verilir ve bu basamaklarda **bir başka radikal oluşur**.

Zincir Başlaması

1. Basamak



Zincir Gelişmesi

2. Basamak



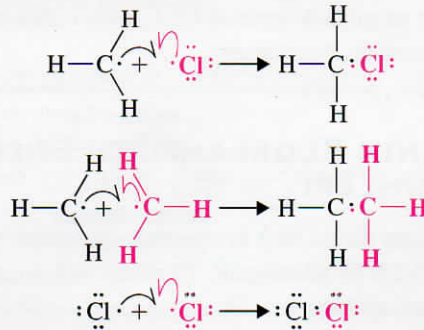
3. Basamak



Işık-destekli yürüten tepkimelerde gözlenen yüksek etkinlik, bu tepkimelerin zincir özelliğiyle açıklanır. Binlerce klorometan molekülünün oluşması için herhangi bir anda bir kaç tane klor atomunun varlığı yeterli olmaktadır.

Zincir sonlanmasının sebebi nedir? Neden mevcut metan moleküllerinin tamamının klorlanması için bir tek ışık fotonu yeterli olmamaktadır. Aslında bunun olmayacağını farkındayız. Çünkü biliyoruz ki, düşük sıcaklıkta yapılan klorlama tepkimesinde, ışınlamanın sürekli olarak yapılması gerekmektedir. Aksi takdirde tepkime yavaşlayarak durmaktadır. Bütün bu soruların cevabı, bir **zincir sonlanma basamağının** varlığıdır. Zincir sonlanma basamağı pek sık gerçekleşmez, ama yine de *etkin ara ürünlerden birini veya hepsini birden harcayıp bitirmeye* yetecek sıklıkta oluşur. Zincir sonlanma basamağı tarafından tüketilen ara ürünlerin, sürekli olarak yerine konulabilmesi için, sürekli olarak ışınlama gerekmektedir. Akla yatkın bazı zincir sonlanma basamakları aşağıda verilmiştir.

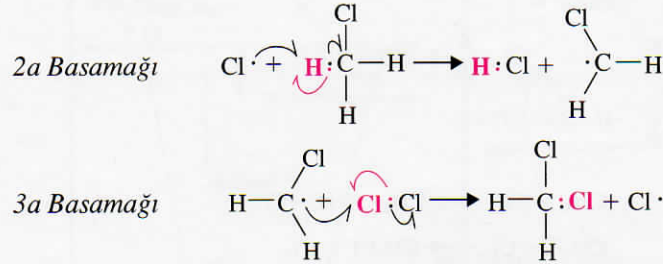
Zincir Sonlanması



Bu son basamak, gerçekleşme olasılığı en düşük olan basamaktır. İki klor atomunun sahip olduğu enerji çok yüksektir; sonuç olarak bunlardan oluşan basit diatomik klor molekülü, diğer moleküllere ya da kabın duvarlarına çarparak aşırı enerjisini hızla harcamak zorundadır. Aksi takdirde, yeniden kolaylıkla atomlarına ayrışır. Bunun aksine, diğer iki zincir sonlanma basamağında oluşan klorometan ve etan ise, aşırı enerjilerini C—H bağlarının titreşimi yoluyla harcarlar.

Tepkime mekanizmamız, metanın klorla tepkimesinde, çok halojenli ürünlerin, CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve CCl_4 'ün nasıl oluştuğunu da (HCl oluşumunu olduğu kadar) açık-

lamaktadır. Tepkime oluşurken, karışımdaki klorometan (CH_3Cl) miktarı artar ve onun hidrojen atomları da klor tarafından çıkarılmaya karşı duyarlı hale gelir. Böylece, klorometil radikalleri de diklorometanı (CH_2Cl_2) oluştururlar.



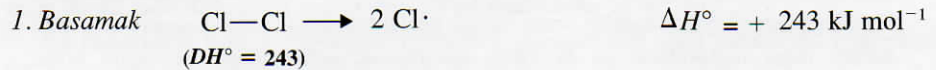
Daha sonra 2a basamağı tekrarlanır. Ondan sonra da 3a tekrarlanır, ve bu böylece sürer. Basamak 2a'nın her tekrarlanışında bir HCl molekülü ve basamak 3a'nın her tekrarlanışında ise bir CH_2Cl_2 molekülü oluşur.

- Problem 10.3** ➤ Metanın klorlanma tepkimesinde elde edilen CH_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve CCl_4 moleküllerinin karışımını ayırmak için bir yöntem öneriniz. (Bir el kitabına baş vurabilirsiniz.) Bu karışımın ayrılabilmesi ve her bir bileşene ilişkin yapısal bilgilerin elde edilebilmesi için hangi analitik yöntem kullanılabilir. Bu moleküllerin her birinin kütle spektrumlarında ortaya çıkacak olan moleküler iyonlar arasında, yapılarında bulunan klor sayısına bağlı olarak hangi farklılıklar görülecektir (klorun başlıca iki izotopunun ^{35}Cl ve ^{37}Cl olduğunu hatırlayınız)?
- Problem 10.4** ➤ Metan klorlandığında, ürünler arasında eser miktarda kloroetan da bulunmaktadır. Bu molekül nasıl oluşmaktadır ve bu oluşum neyi ifade eder?
- Problem 10.5** ➤ Eğer amacımız en yüksek verimle CCl_4 elde etmekse, bu, aşırı miktarda Cl_2 kullanılarak başarılabilir. Açıklayınız.

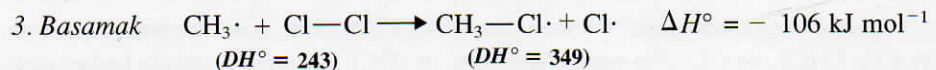
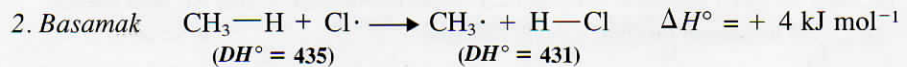
10.5 METANIN KLORLANMASI: ENERJİ DEĞİŞİMLERİ

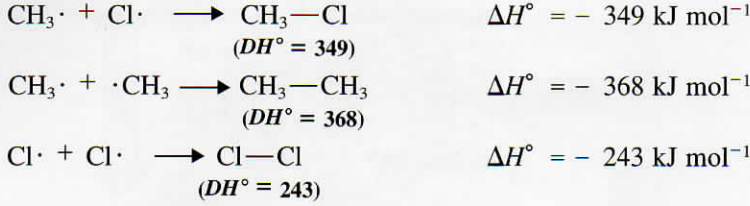
Bir tepkimenin toplam ısısını, bağ ayrışma enerjilerinden yararlanarak hesaplayabileceğimizi Altbölüm 10.2A'da görmüştük. Tepkime mekanizmasındaki her basamağın tepkime ısısını da hesaplayabiliriz.

Zincir Başlaması



Zincir Gelişmesi



Zincir Sonlanması

Zincir başlama basamağında sadece bir bağ kırılır—iki klor atomu arasındaki bağ—ve hiç bağ oluşmaz. Bu basamaktaki tepkime ısısı, basitçe, klor molekülünün bağ ayrışma enerjisidir ve tepkime oldukça endotermiktir.

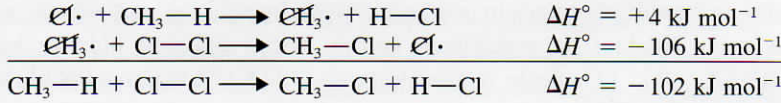
Zincir sonlanma basamağında yeni bağlar oluşur fakat hiç bağ kırılması olmaz. Sonuç olarak, zincir sonlanma tepkimelerinin tümü yüksek derecede eksotermiktir.

Öte yandan, zincir gelişme basamaklarının her birinde bir bağ kırılırken bir başka bağ oluşmaktadır. Bu basamakların her biri için ΔH° değeri, oluşan ve kırılan bağların bağ ayrışma enerjilerinin arasındaki farktır. Zincir gelişme basamaklarının ilki, birazcık endotermiktir ($\Delta H^\circ = +4 \text{ kJ mol}^{-1}$), ama ikinci basamak önemli ölçüde eksotermiktir ($\Delta H^\circ = -106 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Yukarıdaki mekanizmanın geçerli olduğunu varsayarak, metanın florlanması tepkimesine ilişkin zincir başlama, zincir gelişme ve zincir sonlanması basamaklarının ΔH° değerlerini hesaplayınız.

Problem 10.6

Zincir gelişme basamaklarının toplanması, metanın klorlanması tepkimesinin toplu denklemini verir:



ve her bir zincir gelişme basamağı için olan ΔH° değerlerinin toplanmasıyla da tepkimenin toplam ΔH° değeri elde edilir.



Bir zincir tepkimesinin toplam ΔH° değerinin hesaplanması

Metanın florlanması için olan toplam ΔH° değerinin hesaplanmasında, zincir gelişme basamaklarını nasıl kullanabileceğinizi gösteriniz (bkz. Problem 10.6).

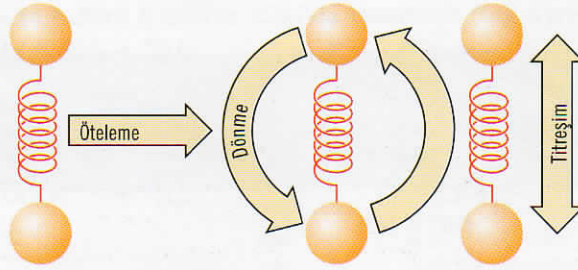
Problem 10.7**10.5A Toplam Serbest-Enerji Değişimi**

Pek çok tepkimede entropi değişimi, aşağıdaki ifadede yer alan $T\Delta S^\circ$ terimini sıfır yapacak kadar küçüktür,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

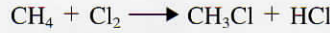
bu nedenle de ΔG° yaklaşık olarak ΔH° 'a eşittir. Bu, özellikle tepkimeye girenlerle ürünlerin bağlı düzensizliklerinin aşağı yukarı aynı düzeyde olduğu tepkimelerde böyledir. Entropinin, bir sistemin düzensizliğinin ya da rastgeleliğinin ölçüsü olduğunu hatırlayınız (Altbölüm 3.9). Bir kimyasal sistemdeki moleküllerin bağlı düzensizliği, mevcut moleküllerin ve onların yapısında bulunan atomların *serbestlik derecelerinin* sayısıyla

Şekil 10.2 Basit bir diatomik molekülde öteleme, dönme ve titreşim serbestlik dereceleri.



açıklanabilir. Serbestlik dereceleri ise bunların *hareketlerine ya da bağlı konumlarında oluşabilen değişikliklere* bağlıdır. Moleküller üç tür serbestlik derecesine sahiptir. Öteleme serbestlik derecesi molekülün tamamının uzaydaki hareketine; dönme serbestlik derecesi molekülün yuvarlanıp takla atmasına; ve titreşim serbestlik derecesi ise, atomların kendilerini birleştiren bağ etrafında yaptıkları gerilme ve bükülme hareketlerine dayanmaktadır (Şekil 10.2). Eğer bir tepkimede, ürünlere ilişkin atomların serbestlik dereceleri girenlerinkinden büyükse tepkimenin entropi değişimi (ΔS°) pozitifdir. Ama eğer durum bunun tersiyse, yani ürünlerdeki atomların hareketleri, tepkimeye girenlerdekine göre daha fazla engellenmiş bulunuyorsa (serbestlik derecesi daha düşüğe), bu kez entropi değişimi (ΔS°) negatif olacaktır.

Metanın klorla verdiği tepkimeyi ele alalım.



Burada 2 mol reaktant tepkimeye girerek 2 mol ürün oluşturmaktadır. Bu durumda, ürünlere ve tepkimeye girenlere ilişkin öteleme serbestlik dereceleri birbirine eşittir. Ayrıca, CH_4 gibi CH_3Cl de düzgün dörtyüzlü bir moleküldür; Cl_2 ve HCl moleküllerinin her ikisi de diatomik moleküllerdir. Bu, ürünlere ve tepkimeye girenlere ilişkin dönme ve titreşim serbestlik enerjilerinin yaklaşık olarak birbirlerine eşit olması gerektiği anlamına gelir. Nitekim bu tepkimenin gerçek entropi değişimi oldukça küçüktür, $\Delta S^\circ = +2,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. O nedenle, oda sıcaklığında (298 K) $T\Delta S^\circ$ terimi $0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Tepkimenin entalpi değişimiyle serbest enerji değişimi neredeyse birbirine eşittir: $\Delta H^\circ = -102,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $\Delta G^\circ = -103,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Bu gibi durumlarda, tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini tahmin etmek için, ΔG° 'dan daha çok ΔH° değerlerini kullanmak genelde daha uygundur. Çünkü ΔH° değerleri, bağ ayrışma enerjilerinden kolayca elde edilebilir.

10.5B Aktifleşme Enerjileri

Entropi değişimleri küçük olan tepkimeler incelenirken, onların hızlarının tahmin edilmesinde de serbest aktifleşme enerjilerinden, ΔG^\ddagger , çok **aktifleşme enerjileri**, E_{akt} , kullanılır. Fazla ayrıntıya girmeksizin, bu iki değer birbirleriyle yakından ilişkili olduğunu ve her ikisinin de, tepkimeye **girenlerle geçiş hali arasındaki enerji farkını ifade ettiğini** söyleyebiliriz. Bu nedenle, aktifleşme enerjisinin düşük değerde olması tepkimenin hızlı, yüksek değerde olması ise tepkimenin yavaş yürüyeceği anlamına gelir.

Bu bölümde, metanın klorlanma tepkimesinin her basamağı için, ΔH° değerinin nasıl hesaplanacağını daha önce görmüştük. Şimdi de, bu basamakların her birinin aktifleşme enerjilerini ele alalım. Bu değerler aşağıda verilmiştir.

Zincir Başlaması

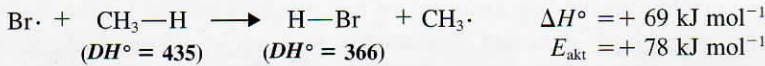
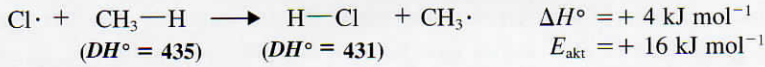


$$E_{\text{akt}} = +243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Zincir Gelişmesi

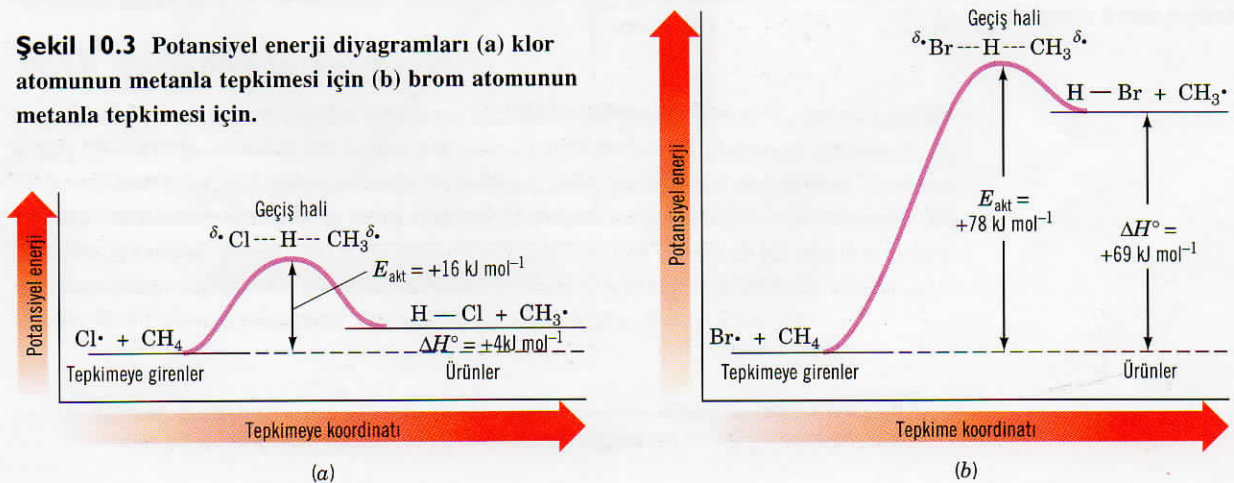
Acaba bir tepkimenin aktifleşmesi enerjisinin ne olduğu nasıl bulunabilir? Örneğin bağ ayrışma enerjilerini kullanarak, $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\cdot$ tepkimesinin aktifleşme enerjisinin 16 kJ mol^{-1} olduğunu kesinlikle belirleyebilir miyiz? Bu sorunun cevabı hayırdır. Aktifleşme enerjisi diğer deneysel verilerden belirlenmelidir. Aktifleşme enerjisi doğrudan ölçülemez, hesaplanabilir. Bununla beraber aktifleşme enerjisi değerine ulaşabilmek için belirli bazı ilkeler saptanmıştır.

1. İçinde bağ kırılmasının yer aldığı tepkimelerin aktifleşme enerjileri sıfırdan büyüktür. Bu, çok daha kuvvetli bağların oluşması ve tepkimenin eksotermik olması durumunda dahi böyledir. Çünkü geçiş halinde, bağ kırılmalarıyla bağ oluşumları aynı anda gerçekleşmez. Bağ oluşumları, bağ kırılmalarına göre biraz daha geçikmeli olarak gerçekleşir, bağ kırılmaları sırasında, bağ oluşumundan kaynaklanan enerji mevcut değildir.
2. Bağ kırılması ve bağ oluşumlarının birlikte yer aldığı endotermik tepkimelerde aktifleşme enerjisi, tepkime ısısından, ΔH° , daha büyük olacaktır. Bu ilke, aşağıda verilen iki örnekle açıklanabilir. Bu örnekler, metanın klorlanma ve bromlanma tepkimelerine ilişkin zincir gelişmesi basamaklarından ilkidir:

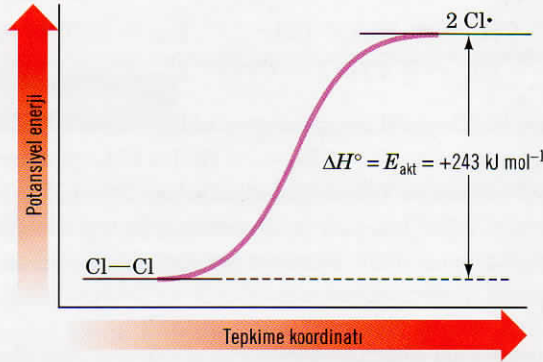


Görüldüğü gibi, bu tepkimelerin her ikisinde de bağ oluşumuyla açığa çıkan enerji, bağ kırılması için gereken enerjiden daha küçüktür. Bu nedenle bu tepkimelerin ikisi de endotermiktir. Şekil 10.3'te verilen potansiyel enerji diyagramlarını inceleyerek bu tepkimelerin her ikisinde de aktifleşme enerjilerinin neden tepkime ısılarından daha büyük olduklarını kolayca görebiliriz. Her iki durumda da tepkimeye girenlerden ürünlere geçiş yolu, düşük bir enerji platosundan daha yüksek bir enerji platosuna ulaşmaktadır. Ancak hâlâ bu iki plato arasında yüksek bir enerji tepesi bulunmaktadır ve aktifleşme enerjisi, tepkimeye girenlerin platosuyla bu enerji tepesinin en üst noktası arasındaki düşey (enerji) mesafe olduğu için, aktifleşme enerjisi tepkime ısısından büyüktür.

Şekil 10.3 Potansiyel enerji diyagramları (a) klor atomunun metanla tepkimesi için (b) brom atomunun metanla tepkimesi için.



Şekil 10.4 Klor molekülünün klor atomlarına ayrışmasına ilişkin potansiyel enerji diyagramı.

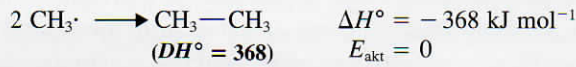


3. Sadece homolitik bağ kırılmalarının yer aldığı ama hiç bir bağın oluşmadığı bir gaz-fazı tepkimesinde, aktifleşme enerjisi ΔH° değerine eşittir.* Bu tepkime tipinin bir örneği, metanın klorlanma tepkimesindeki zincir başlama basamağıdır ve bu basamakta klor molekülü klor atomlarına ayrışır.



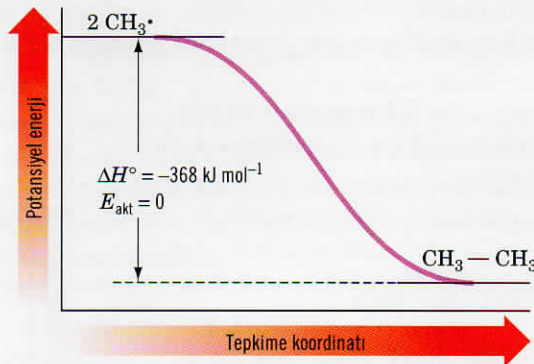
Bu tepkimenin potansiyel enerji diyagramı Şekil 10.4'te verilmiştir.

4. Küçük radikallerin birleşerek molekülleri oluşturduğu bir gaz-fazı tepkimesinde genel olarak aktivasyon enerjisi sıfırdır. Bu tepkime tipinde, eş zamanlı olarak gerçekleşmeyen bağ kırılması ve bağ oluşumu sorunu yoktur. Sadece bir tek olay gerçekleşir, o da bağ oluşumdur. Metanın klorlanma tepkimesindeki, tüm zincir sonlanması basamakları bu gruba girer. İki metil radikalinin birleşerek etan molekülünü oluşturduğu tepkime buna iyi bir örnektir.



Bu tepkimede yer alan potansiyel enerji değişimleri Şekil 10.5'te görülmektedir.

Şekil 10.5 İki metil radikalinin birleşerek etan molekülünü oluşturduğu tepkimenin potansiyel enerji diyagramı.



* Bu kural sadece gaz fazında yürüyen radikal tepkimelerine uygulanır. Çözütilerde, özellikle de iyon içeren çözütilerde yürüyen tepkimelere uygulanmaz, çünkü solvasyon enerjileri de önemlidir.

Pentan yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtılırsa, radikal tepkimeleri gerçekleşir ve diğer birçok ürün arasında metan, etan, propan ve bütan molekülleri de oluşur. Bu tip tepkimelere **termal kraking** tepkimeleri adı verilir. Meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir.

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$
- (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$
- (3) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$
- (4) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$
- (5) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (6) $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

- (a) Bu tepkimelerden hangisinde E_{akt} sıfıra eşittir? (b) Hangilerinde sıfırdan büyüktür?
(c) Hangisinde ΔH° 'a eşittir?

Problem 10.8

Metanın klorlanma tepkimesindeki ilk zincir gelişmesi basamağının (Problem 10.6 ile karşılaştırınız) aktifleşme enerjisinin + 5,0 kJ mol⁻¹ olduğu bilinmektedir. Ayrıca ikinci zincir gelişme basamağına ilişkin olan aktifleşme enerjisinin de çok küçük olduğu bilinmektedir. Bu küçük değer +1,0 kJ mol⁻¹ olduğunu varsayarak, (a) ve (b) söz konusu bu iki zincir gelişme basamağının potansiyel enerji diyagramlarını çizin. (c) Metanın florlanma tepkimesinin zincir gelişme basamağının ve (d) CH₃F molekülünün oluştuğu zincir sonlanma basamağının potansiyel enerji diyagramlarını çizin. (e) Aşağıda verilen tepkimenin potansiyel enerji diyagramını çizin.



Problem 10.9

10.5C Metanın Diğer Halojenlerle Tepkimesi

Bir maddenin diğerine karşı etkinliği, bunların birbirleriyle verdikleri tepkimenin hızıyla ölçülür. Belirli bir maddeyle çok hızlı bir şekilde tepkimeye giren moleküllerin o maddeye karşı çok etkin oldukları söylenir. Bunlar eğer yavaş bir şekilde tepkimeye giriyorlarsa, düşük bir etkinliğe sahip oldukları, ancak aynı deneysel koşullarda (örneğin derişim, basınç ve sıcaklık) hiç tepkime vermiyorlarsa, o maddeye karşı etkin olmadıkları ifade edilir. Halojenlerin (flor, klor ve iyot) metanla tepkimesi, geniş bir bağıl etkinlik aralığına sahiptir. Bu tepkimede etkinliği en yüksek olan halojen flordur. Bu etkinlik o kadar yüksektir ki, eğer gerekli önlemler alınmazsa florla metanın karışımı bir patlamaya yol açabilir. Etkinlik bakımından ikinci sırayı klor alır. Isı ve ışığın uygun bir şekilde kontrol edilmesiyle metanın klorlanma tepkimesi kolaylıkla kontrol altında tutulabilir. Bromun metana karşı etkinliği klora göre çok düşüktür. İyoda gelince, iyodun metana karşı etkinliği o kadar düşüktür ki pratik olarak, bu ikisinin birbiriyle tepkimeye girmediği söylenebilir.

Eğer metanın florlanma, bromlanma ve iyotlanma tepkimelerinin mekanizması, klorlanma için olanla aynıysa, her bir basamağın ΔH° ve E_{akt} değerlerini kullanarak, halojenlerin etkinliklerindeki büyük farkları açıklayabiliriz.

FLORLAMA

	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	E_{akt} (kJ mol ⁻¹)
Zincir Başlaması		
$\text{F}_2 \longrightarrow 2 \text{F}\cdot$	+ 159	+ 159
Zincir Gelişmesi		
$\text{F}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HF} + \text{CH}_3\cdot$	- 134	+ 5,0
$\text{CH}_3\cdot + \text{F}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{F}\cdot$	- 293	Küçük
Toplam $\Delta H^\circ =$	- 427	

Florlama tepkimesinin zincir başlama basamağı bir hayli endotermiktir ve bundan dolayı aktifleşme enerjisi yüksektir.

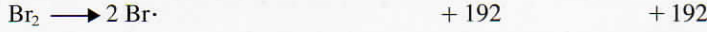
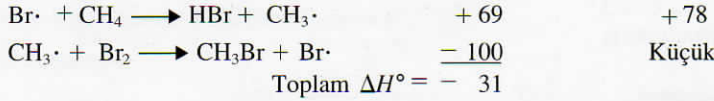
Başka etkenleri bilmiyor olsaydık, sadece zincir başlaması basamağının aktifleşme enerjisinden hareket ederek, dikkatsiz bir şekilde, florun metana karşı etkin olmadığı sonucuna varabilirdik. (Eğer söz konusu tepkimeyi denemeye kalkmış olsaydık bu dikkatsizce yapılan işin sonucu tam bir felâket olurdu.) Bununla birlikte, biliyoruz ki zincir başlama basamağı zincir gelişme basamağına göre sadece daha az meydana gelir. Bir başlama basamağı binlerce florlanma tepkimesinin oluşmasını sağlayabilir. Sonuç olarak, bu basamağın aktifleşme enerjisinin büyük olması, tepkime için bir engel değildir.

Bunun aksine, zincir gelişme basamakları yüksek aktifleşme enerjisine sahip olamazlar. Eğer sahip olurlarsa, çok etkin olan ara ürünler, zincir pek fazla uzamadan zincir sonlanması basamağı yoluyla yok edilirler. Florlanma tepkimesindeki zincir gelişme basamaklarının her ikisi de çok düşük aktifleşme enerjisine sahiptir. Bu durum, tepkimeyle sonuçlanan çarpışma sayısının oda sıcaklığında bile bağlı olarak artmasına neden olur. Buna ek olarak, tepkimenin toplam ısısı, ΔH° , çok büyüktür. Yani tepkime oluşurken çok miktarda ısı açığa çıkar. Bu ısının çevreye verilenden daha fazlası hızla tepkime karışımında birikebilir ve sıcaklığın artmasına neden olur. Bu nedenle tepkimedeki ilâve zincir gelişme basamaklarının hızı artar ve ilâve zincirler oluşur. Bu iki etken, zincir başlama basamaklarının aktifleşme enerjilerinin düşük ve toplam tepkime ısısının büyük olması, florun metana karşı yüksek etkinliğini açıklar. (Florlama tepkimeleri kontrol edilebilirler. Bu, genellikle tepkime öncesi, hidrokarbon ve florun her ikisinin de helyum gibi bir soy gaz içinde seyreltilmesiyle mümkün olur. Tepkime bakır bilyelerle doldurulmuş bir reaktörde yapılır. Bakır, açığa çıkan ısıyı soğurarak tepkimenin hızını düşürür.)

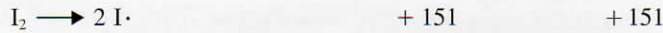
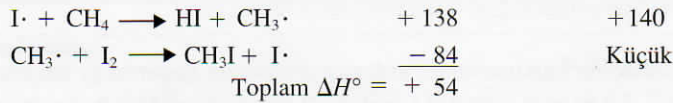
KLORLAMA

	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	E_{akt} (kJ mol ⁻¹)
Zincir Başlaması		
$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}\cdot$	+ 243	+ 243
Zincir Gelişmesi		
$\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\cdot$	+ 4	+ 16
$\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$	- 106	Küçük
Toplam $\Delta H^\circ = - 102$		

Metanın klorlanması ilk zincir gelişme basamağının (hidrojen koparma basamağı) yüksek aktifleşme enerjisinin (+ 16 kJ mol⁻¹) florlamadaki düşük aktifleşme enerjisine (+ 5,0 kJ mol⁻¹) karşılık gelmesi, klorun düşük etkinliğini kısmen de olsa açıklar. Başlangıç basamağında, klor-klor bağının kırılması için gereken yüksek enerji de (Cl₂ için 243 kJ mol⁻¹ ve F₂ için, 159 kJ mol⁻¹'dir) bir miktar etkiye sahiptir. Ancak, florlanma tepkimesindeki toplam tepkime ısısının yüksek olması, florun yüksek etkinliğinin nedenini açıklamakta, muhtemelen, en büyük role sahiptir.

BROMLAMA
 ΔH° (kJ mol⁻¹) E_{akt} (kJ mol⁻¹)
Zincir Başlaması**Zincir Gelişmesi**

Klorlamanın aksine, bromlamada hidrojen atomu koparma basamağının aktifleşme enerjisi çok büyüktür ($E_A = 78 \text{ kJ mol}^{-1}$). Bu, sıcaklık 300°C'a çıkarıldığında bile, brom atomlarıyla metan molekülleri arasındaki çarpışmaların, net tepkimenin az da olsa eksotermik olmasına rağmen, ancak küçük bir bölümünün etkin olabileceği anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, brom, metana karşı klordan daha az etkindir ve net tepkime hafif eksotermiktir.

İYOTLAMA
 ΔH° (kJ mol⁻¹) E_{akt} (kJ mol⁻¹)
Zincir Başlaması**Zincir Gelişmesi**

Bu tepkimelere ilişkin termodinamik büyüklükler açıkça göstermektedir ki halojenlerde gözlenen etkinlik sırası ($\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$) zincir başlama basamağına dayanmamaktadır. Görüldüğü gibi, iyot-iyot bağı flor-flor bağından bile daha zayıftır. Yalnızca bu açıdan bakıldığında, en etkin halojenin iyot olması beklenir. Ama gerçekte bunun böyle olmadığı açıkça ortadadır. Bir kez daha belirtelim ki, deneysel olarak belirlenen etkinlik sırası, hidrojen koparma basamağıyla ilişkilidir. İyotlama tepkimesinde bu basamağın aktifleşme enerjisi çok büyüktür (140 kJ mol^{-1}) ve 300°C'da her 10^{12} çarpışmanın sadece iki tanesi tepkime verebilecek düzeyde enerjiye sahiptir. Sonuç olarak, iyotlama tepkimesinin deneysel olarak gerçekleşmesi mümkün değildir.

Bu konuyu kapatmadan önce bir konuya açıklık getirmemiz gerekir. Halojenlerin metana karşı bağlı etkinliklerini açıklarken, sadece enerji değerlerini dikkate aldık. Bu, ancak böyle mümkün olabilirdi. *Çünkü bu tepkimeler birbirine çok benzemektedirler ve bu nedenle entropi değişimleri de birbirine çok yakın değerlerde bulunmaktadır.* Eğer farklı tipte tepkimeler ele alınsaydı, bu tür bir analiz uygun olmayacaktı ve bizi yanlış açıklama ve sonuçlara götürebilecekti.

10.6 YÜKSEK ALKANLARIN HALOJENLENMESİ

Yüksek alkanların halojenlerle verdiği tepkimeler de buraya kadar incelediğimiz türde bir zincir mekanizmasıyla yürürler. Örneğin, etan klorla tepkimeye girdiğinde kloroetan (etil klorür) oluşur ve tepkimenin mekanizması aşağıdaki gibidir.

Tepkime için Bir Mekanizma

Etanın Radikalik Halojenlenmesi

Zincir Başlaması

1. Basamak

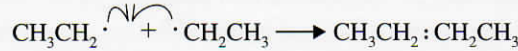
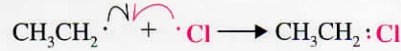


Zincir Gelişmesi



Zincir gelişmesi 2, 3, 2, 3, ...vb. basamakları şeklinde devam eder.

Zincir Sonlanması



Problem 10.10

- Etanın klorlanma tepkimesinde, hidrojen atomunun koparıldığı basamağın aktifleşme enerjisi $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. (a) Çizelge 10.1'deki homolitik bağ ayrışma enerjilerini kullanarak bu basamağın ΔH° değerini hesaplayınız. (b) Metanın klorlanmasına ilişkin Şekil 10.3a'da verilen diyagrama benzer şekilde, etanın klorlanma tepkimesindeki hidrojen atomunun koparıldığı basamağın potansiyel enerji diyagramını çizin. (c) Bir eşmolar metan-etan karışımı klorlandığında, ürünlerden etil klorür, metil klorüre göre çok aşırı miktarda oluşmaktadır (Her bir metil klorür molekülüne karşılık ~ 400 etil klorür molekülü). Etil klorürün neden daha yüksek verimle elde edildiğini açıklayınız.

Problem 10.11

- Etanın klorlanma tepkimesinde, ileri derecede klorlanmış etan molekülleri kadar 1,1-dikloroetan ve 1,2-dikloroetan molekülleri de oluşmaktadır (bkz. Altbölüm 10.3A). 1,1-Dikloroetan ile 1,2-dikloroetan moleküllerinin oluşum mekanizmalarını yazınız.

İkiden çok karbon atomu içeren alkanların klorlanma tepkimesinde, izomerik monokloro ürünlerin bir karışımı elde edilir (ileri derecede klorlanmış bileşikler yanında).

layabiliriz (Çizelge 10.1). Bu üç tür hidrojen atomundan üçüncül C—H bağının kırılması için gereken enerji en düşük, birincil C—H bağının kırılması için gereken enerji ise en büyük değere sahiptir. Klorlanmanın yeri ve yönelimi, C—H bağının kırılma basamağı (yani hidrojen atomunun koparılma basamağı) tarafından belirlendiği için, üçüncül hidrojen atomunun koparılmasına ilişkin aktifleşme enerjisinin (E_{akt}) en küçük ve birincil hidrojen atomunun koparılmasına ilişkin aktifleşme enerjisinin (E_{akt}) en büyük değere sahip olması beklenir. Bu nedenle, üçüncül hidrojen atomları en etkin, ikincil hidrojen atomları ikinci derece etkin ve birincil hidrojen atomları ise en az etkin olmalıdır.

Bununla beraber, birincil, ikincil ve üçüncül hidrojen atomlarının klorla yer değiştirme hızları arasındaki fark pek büyük değildir. Sonuç olarak, yüksek alkanların laboratuvarlarda uygulanan klorlanma tepkimesi tekniklerinde, klor değişik tipteki hidrojen atomları arasında ayırım yapmamaktadır. (Alkanların klorlanma tepkimeleri, özellikle alkil halojenürlerin karışımlarının kullanılabilirdiği endüstriyel işlemlerde uygulama alanı bulmaktadır.)

Problem 10.13 ➤ Bazı belirli alkanların klorlanma tepkimeleri, laboratuvarında sentez amacıyla kullanılabilir. Siklopropan dan siklopropil klorür ve siklobütan dan siklobütıl klorür elde edilmesi bunun örnekleridir. Bu moleküllerin hangi yapısal özelliklerinin böyle bir tepkimeyi mümkün hale getirdiğini açıklayınız.

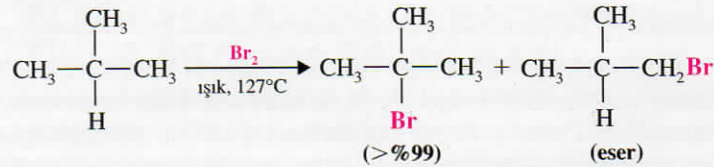
Problem 10.14 ➤ Aşağıda verilen alkanların her biri klorla tepkimeye girerek, bir tek monokloro yer değiştirme ürünü vermektedir. Bu bilgiye dayanarak verilen alkanların yapılarını açıklayınız.



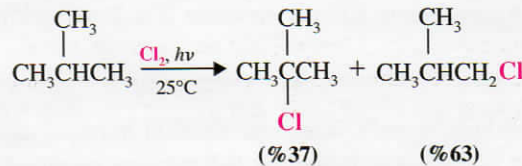
Bromlanma seçimlidir.

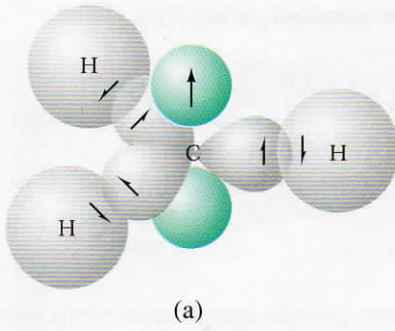
10.6A Bromun Seçiciliği

Genellikle brom alkanlara karşı klordan daha az etkindir, fakat tepkimeye girdiğinde atağın alkanın neresine olacağı konusunda çok daha seçicidir. Brom, farklı tipteki hidrojen atomlarını birbirinden ayırt etmekte büyük bir yeteneğe sahiptir. Örneğin izobütanın bromla tepkimesinde, hemen hemen tümüyle üçüncül hidrojen atomu yer değiştirmeye uğramaktadır.



İzobütan klorla tepkimeye sokulduğunda ise çok farklı bir sonuç ortaya çıkmaktadır.





Şekil 10.6 (a) Metil radikalinin şematik görünümü. Merkezdeki sp^2 melezleşmiş karbon atomunun yarı dolmuş p orbitalinde ortaklaşmamış tek elektron, ve hidrojen atomlarıyla oluşturduğu kovalent bağlarda ise üç elektron çifti yer almaktadır. Ortaklaşmamış elektron, p orbitalinin herhangi bir lobunda gösterilebilir. (b) Metil radikalinin hesaplanan yapısıdır ve işgal edilmiş en yüksek dolu moleküler orbitali göstermektedir. Ortaklaşmamış elektron kırmızı ve mavi renklerle gösterilen bölümde bulunur. Karbon ve hidrojen atomlarının etrafındaki bağ elektronları yoğunluğu ise gri bölgededir.

Klor atomundan oldukça fazla etkin olan flor, *klordan bile daha az seçicidir*. Çünkü, flor tarafından herhangi bir hidrojen tipinin koparılması için gereken aktifleşme enerjisinin küçük olmasının yanı sıra, florla tepkimeye giren 1° , 2° ya da 3° hidrojen atomlarının tepkime hızları arasındaki fark da çok küçüktür. Alkanların florla tepkimesinde, sanki alkanın tüm hidrojenleri eşit etkinlikteymiş gibi bir ürün dağılımı ortaya çıkar.

Radikalik klorlanma tepkimelerine karşı bir alkanın hidrojenlerinin etkinliklerini tayıy etmek için izomer dağılımları kullanıldığında neden sıcaklık önemli bir değişken olur?

➤ **Problem 10.15**

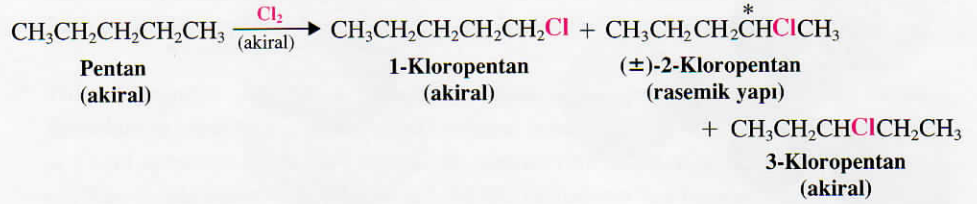
10.7 ALKİL RADİKALLERİNİN GEOMETRESİ

Deneyisel kanıtlar, çoğu alkil radikalının, karbon atomu üzerinde ortaklaşmamış bir elektron bulunan üçgen düzlemsel geometrik yapıda olduğunu göstermektedir. Bu yapı, ancak sp^2 melezleşmiş bir merkez atom tarafından oluşturulabilir. Bir alkil radikalinde p orbitali ortaklaşmamış bir elektron içerir (Şekil 10.6).

10.8 DÜZGÜN DÖRTYÜZLÜ STEREOMERKEZ OLUŞTURAN TEPKİMELE

Akiral moleküller tepkimeye girdiklerinde bir tek düzgün dörtüzlü stereomerkeze sahip bir bileşik oluşturuyorlarsa, *rasemik yapıda bir ürün elde edilecektir*. Tepkime üzerinde enzim ya da kiral bir çözücü kullanılması gibi kiral bir etkinin bulunmadığı durumlarda bu hep böyle olacaktır.

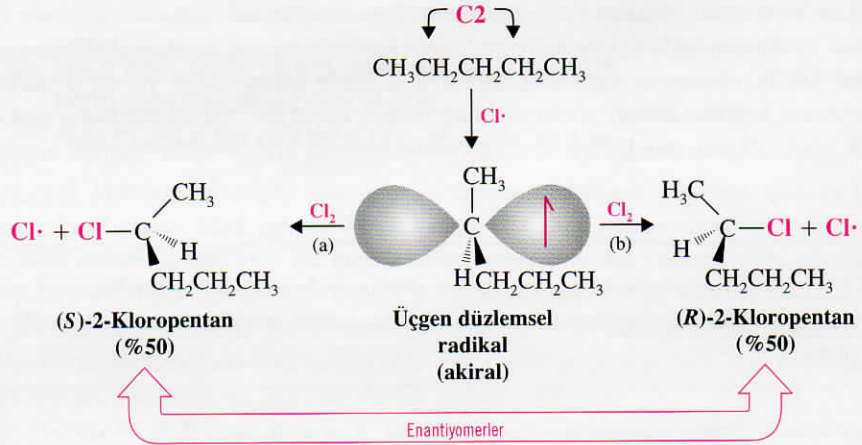
Bu ilkenin temsil edildiği bir tepkime olan, pentanın klorlanmasını ele alalım.



Tepkimemizde, ileri derecede klorlanmış ürünler yanında burada gösterilmiş olan ürünler de oluşur. (Çoklu klorlanmayı en aza indirmek için pentanın aşırısını kullanabiliriz.) Ürünlerimizden 1-kloropentanda ve 3-kloropentanda stereomerkez bulunmamaktadır ama 2-kloropentanda vardır ve *bu bir rasemik yapı olarak elde edilir*. Eğer tepkimenin mekanizmasını incelersek, bunun nedenini görürüz.

Tepkime için Bir Mekanizma

Pentanın C2 Karbonundaki Klorlamanın Stereokimyası



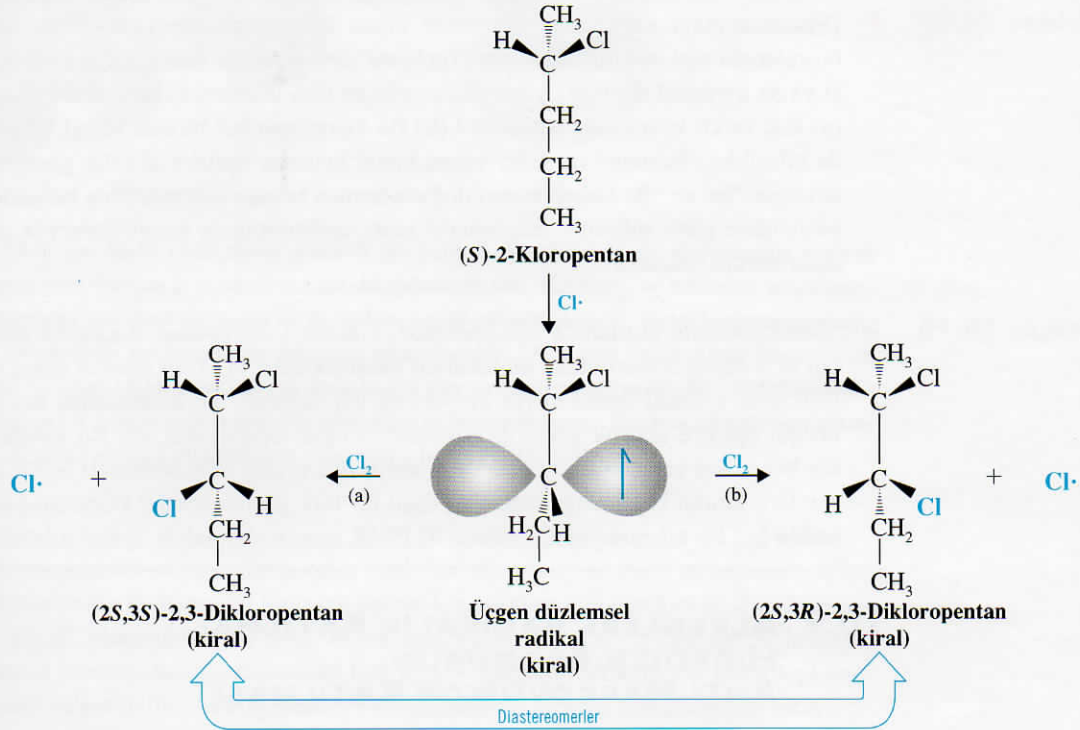
C2 karbonundan bir hidrojen atomunun koparılmasıyla akiral bir üçgen düzlemsel radikal oluşur. Sonra bu radikal, düzlemin her iki tarafından da klorla tepkimeye girer [(a) yoluyla ya da (b) yoluyla]. Çünkü radikal akiraldir ve tepkimenin her iki yolla da gerçekleşme olasılığı aynıdır. Böylece iki enantiyomer eşit miktarda oluşur ve 2-kloropentanın rasemik bir yapısı elde edilir.

10.8A Radikal Halojenlenmesinde İkinci Bir Stereomerkezin Oluşması

Şimdi de kiral bir molekülün (bir stereomerkezi olan), ikinci bir stereomerkeze sahip yeni bir ürün oluşturmak üzere tepkimeye girdiğinde neler olduğunu inceleyelim. Örnek olarak da (S)-2-kloropentanın C3 karbonundaki klorlanmayı ele alalım (Bu tepkimede, öteki karbonların klorlanması sonucu, elbette başka ürünler de oluşur). C3'teki klorlanmanın sonuçları aşağıdaki çerçeveli kısımda verilmiştir.

Tepkime için Bir Mekanizma

(S)-2-Kloropentanin C3 Klorlanmasının Stereokimyası



(S)-2-Kloropentanin C3'ünden bir hidrojenin koparılmasıyla kiral bir radikal oluşur (bu radikalin C2'sinde bir stereomerkezi bulunmaktadır). Sonra bu radikal, klorla, bir tarafından [(a) yoluyla] tepkimeye girerek, (2S,3S)-2,3-dikloropentani oluştururken, öbür tarafından [(b) yoluyla] tepkimeye girerek de (2S,3R)-2,3-dikloropentani oluşturur. Bu iki bileşik birbirinin diastereomeridir ve bunlar eşit miktarlarda oluşmazlar. Her ikisi de kiraldir ve her ikisi de tek tek optikçe aktiftir.

Bu tepkimeden ürün olarak elde edilen (2S,3S)-2,3-dikloropentan molekülleri birbirinin **diastereomerleridir**. (Bunlar stereoisomerlerdir ama birbirlerinin ayna görüntüsü değildirler.) Bu iki diastereomer eşit miktarlarda *oluşmaz*. Çünkü ara ürün olan radikalin kendisi kiraldir ve bunun iki tarafında olan tepkimeler aynı kolaylıkla gerçekleşmez. Bu nedenle, radikalin klorla tepkimesi bir tarafında öbür tarafından daha ileri boyutta gerçekleşir (Ama bunun hangi tarafta olduğunu kolayca tahmin edemeyiz). Yani, radikalde bir stereomerkezin varlığı (C2 de), yeni bir stereomerkez (C3) oluşturan tepkimeyi etkilemektedir.

2,3-Dikloropentan diastereomerlerinin her ikisi de kiraldir ve bu nedenle her ikisi de optikçe aktiftir. Bunlar birbirinin *diastereomeri* olduğu için farklı fiziksel özelliklere sahiptirler (örneğin erime ve kaynama noktaları farklıdır) ve alışlagelmiş yöntemlerle birbirinden ayrılabilirler (örneğin gaz kromatografisiyle veya dikkatlice yapılan bir ayırmsal damıtmayla).

(S)-2-Kloropentanin C4'teki klorlanmasını düşününüz (a) Oluşacak ürünlerin stereokimyasal yapılarını yazınız ve bunların (R-S) konfigürasyonlarını gösteriniz. (b) Bu ürünler arasındaki stereoisomerik ilişki nedir? (c) Ürünlerin her ikisi de kiral mi-

Problem 10.16

dir? (d) Her ikisi de optikçe aktif midir? (e) Ürünleri alışılagelmiş yöntemlerle birbirinden ayırmak mümkün olabilir mi? (f) (S)-2-Kloropentanin klorlanması baş-
ka hangi dikloropentanlar da oluşur? (g) Bunlardan hangileri optikçe aktiftir?

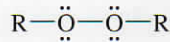
Problem 10.17 ➤ Dibromlanmayı sağlayacak yeterlikte brom kullanılarak gerçekleştirilen bütanın bromlanma tepkimesini ele alınız. Tepkime sona erdikten sonra, gaz kromatografisi ya da ayırmsal damıtma yöntemiyle, oluşan tüm ürünleri ayırdığınızı varsayınız. (a) Kaç farklı kısım elde edersiniz? (b) Bu kısımların her birinde hangi bileşik (ya da bileşikler) bulunur? (c) Eğer varsa, hangi kısımlar optikçe aktiflik gösterir? (d) Bromun ^{79}Br ve ^{81}Br izotoplarının doğada hemen hemen eşit miktarda bulundukları bilindiğine göre, dibromo izomerlerin kütle spektrumunda hangi kütle/yük pikleri daha baskın olacaktır?

Problem 10.18 ➤ 2-Metilbütanın klorlanma tepkimesinde, 1-kloro-2-metilbütan, 2-kloro-3-metilbütan ve 1-kloro-3-metilbütan molekülleri oluşmaktadır. (a) Tepkimeden sonra bu bileşiklerin ayırmsal damıtmasıyla ayrıldığını var sayarak, bu kısımlardan her hangi birinin optikçe aktiflik gösterip göstermeyeceğini açıklayınız. (b) Bu kısımlardan her hangi biri yeniden kısımlarına ayrılabilir mi? (c) Bu bileşiklerin ^1H NMR spektrumları, klorun bağlandığı konumda nasıl bir fark gösterecektir? Damıtmadan elde edilen her bir kısmın yapısı, sadece ^1H NMR spektroskopisiyle aydınlatılabilir mi?

10.9 ALKENLERE RADİKALİK KATILMA: HİDROJEN BROMÜRÜN ANTI-MARKOVNİKOV KATILMASI

1933 öncesi, hidrojen bromürün alkenlere katılma tepkimesinde yönelme, çok karışık bir konuydu. Katılma, kimi zaman, Markovnikov kuralına uygun olarak gerçekleştiği halde, kimi zaman da tam tersi bir durum ortaya çıkıyordu. Bu konuda, aynı koşullarda gerçekleştirilen pek çok çalışma örneği yayınlanmış fakat konu bir türlü aydınlatılamamıştı. Bir laboratuvarında Markovnikov katılması elde edilirken, bir başkasında anti-Markovnikov katılması elde ediliyordu. Hatta aynı araştırmacının, aynı koşullarda yaptığı değişik çalışmalarda bile aynı durum ortaya çıkıyordu.

Sır, 1933'te M. S. Kharasch ve F. R. Mayo (Şikago Üniversitesi) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmayla çözüldü ve açıklayıcı etkenin, alkenlerde bulunan organik peroksitler olduğu ortaya çıktı—alkenlere havadaki oksijenin etkisiyle peroksitler oluşmaktadır (Alt bölüm 10.11C)—. Böylece Kharasch ve Mayo, peroksit ya da hidroperoksit içeren alkenlerin, hidrojen bromürle, anti-Markovnikov katılması vereceğini buldular.



Organik peroksit



Organik hidroperoksit

Bu koşullar altında, örneğin propenden 1-bromopropan oluşacaktır. Ancak örneğimizde peroksit bulunmuyorsa, ya da ortama radikal yakalayıcı bileşikler (radikal tuzağı) eklenmişse, normal Markovnikov katılması gerçekleşecektir.



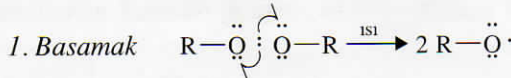
Hidrojen florür, hidrojen klorür ve hidrojen iyodür, ortamda peroksitler olsa bile anti-Markovnikov katılması vermezler.

Kharasch ve Mayo'ya göre, hidrojen bromürün anti-Markovnikov katılması peroksitler tarafından başlatılan **bir radikal zincir tepkimesidir.**

Tepkime için Bir Mekanizma

Anti-Markovnikov Katılması

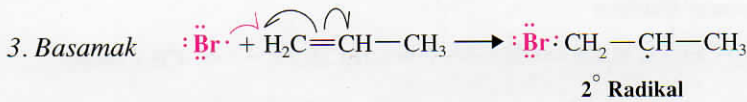
Zincir Başlaması



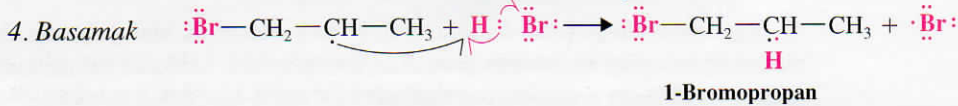
Isı, zayıf olan oksijen-oksijen bağının homolitik kırılmasına yol açar.



Alkoksil radikali, HBr'den bir hidrojen atomu koparır ve bir brom atomu oluşturur.

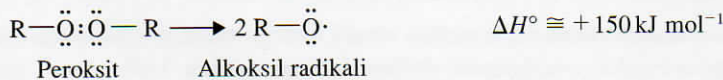


Brom atomu ikili bağa katılarak daha kararlı olan 2° alkil radikalini oluşturur.

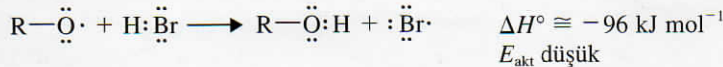


2° alkil radikali HBr'den bir hidrojen atomu koparır ve böylece katılma ürünüyle bir brom atomu oluşturur. Daha sonra, 3. ve 4. basamakların ard arda tekrarlanması bir zincir tepkimesine yol açar.

1. basamak, peroksit molekülünün iki alkoksil radikaline dönüştüğü basit bir homolitik parçalanma tepkimesidir. Peroksitlerdeki oksijen-oksijen bağı çok zayıftır ve bu tür tepkimelerin kolaylıkla gerçekleştiği bilinmektedir.

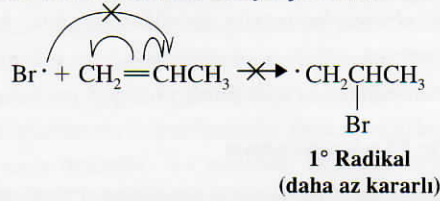


Mekanizmanın 2. basamağı, radikal tarafından bir hidrojen atomunun koparıldığı, aktifleşme enerjisi düşük ve eksotermik bir tepkime değildir.



Mekanizmanın 3. basamağı ise, üründe bromun bağlanacağı konumu belirler. Tepkime, mekanizma denkleminde gösterildiği gibi gerçekleşir çünkü, bromun *atağı*, *daha az sterik engele sahip birincil karbon atomuna* olur ve böylece *daha kararlı olan bir*

ikincil radikal oluşur. Eğer bromun propene atağı ikincil karbon atomuna olsaydı daha az kararlı olan bir birincil radikal ortaya çıkacak,



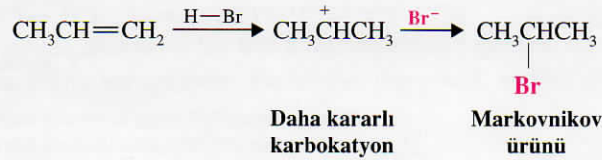
ve atak, daha fazla engelli ikincil karbona olmuş olacaktı.

Mekanizmanın 4. basamağı, 3. basamakta oluşan radikalle hidrojen bromür arasında yer alan basit bir hidrojen koparma tepkimesidir. Bu tepkimede oluşan brom atomu 3. basamağın tekrarına yol açabilir ve daha sonra 4. basamak tekrarlanır. Böylece bir zincir tepkimesi gerçekleşir.

10.9A Alkenlere HBr'nin Markovnikov ve Anti-Markovnikov Katılmasının Karşılaştırmalı Özeti

Şimdi HBr'nin bir alkene katılmasının iki farklı şekli arasındaki zıtlığı görebiliriz. Ortamda peroksit *yoksa*, ikili bağa ilk atak yapan reaktif protondur. Çünkü protonun küçük olması nedeniyle sterik etkiler önemli değildir. Proton, iyonik bir mekanizmayla ve en kararlı karbokasyonu oluşturacak şekilde bir karbon atomuna bağlanır. Sonuç Markovnikov katılmasıdır.

İyonik Katılma



Eğer ortamda peroksit *bulunuyorsa* bu kez alkene ilk atak yapacak olan reaktif daha büyük bir atom olan brom atomudur. Brom atomu, radikalik bir mekanizmayla ve en kararlı radikal ara ürünü oluşturacak şekilde, sterik bakımdan en az engellenmiş karbon atomuna bağlanır. Bu kez sonuç anti-Markovnikov katılmasıdır.

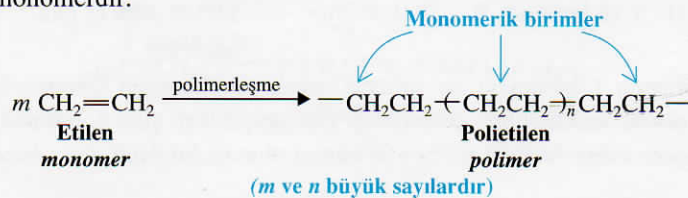
Radikal Katılması



10.10 ALKENLERİN RADİKALİK POLİMERLEŞMESİ ZİNCİR BÜYÜTME POLİMERLERİ

Polimerler, **makromoleküller** adı verilen ve pek çok alt birimin yapı içinde tekrar edilmesiyle meydana gelen maddelerdir. Polimerlerin sentezinde kullanılan moleküler alt birimlere **monomerler** ve monomerlerin birbirine bağlanma tepkimelerine de **polimerleşme** adı verilir. Pek çok polimerleşme tepkimesi radikaller tarafından başlatılır.

Örneğin etilen (eten), çok bilinen bir polimer olan *polietilenin* elde edilmesinde kullanılan bir monomerdur.



Alkil halojenür sentezine bir örnek.

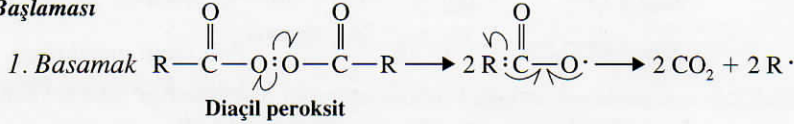
Polietilen gibi polimerlerin katılma tepkimesiyle elde edilmeleri nedeniyle, bu tip polimerlere sık sık **zincir büyütme polimerleri** ya da **katılma polimerleri** adı verilir. Şimdi polietilenin elde edilmesini biraz daha ayrıntılı olarak inceleyelim.

Etilen, az miktarda bir organik peroksitle (bir diaçil peroksitle) birlikte 1000 atm basınç altında ısıtılırsa, radikal mekanizmasıyla polimerleşir.

Tepkime için Bir Mekanizma

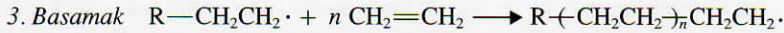
Etenin Radikalik Polimerleşmesi

Zincir Başlaması



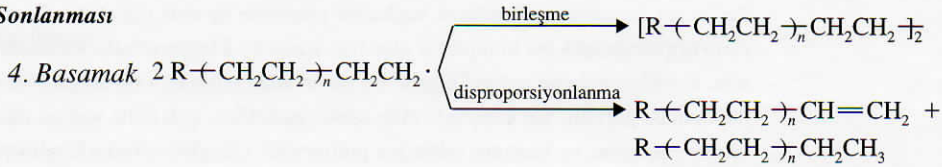
Diaçil peroksit ayrılarak, zincir tepkimesini başlatacak olan radikalleri oluşturur.

Zincir Gelişmesi



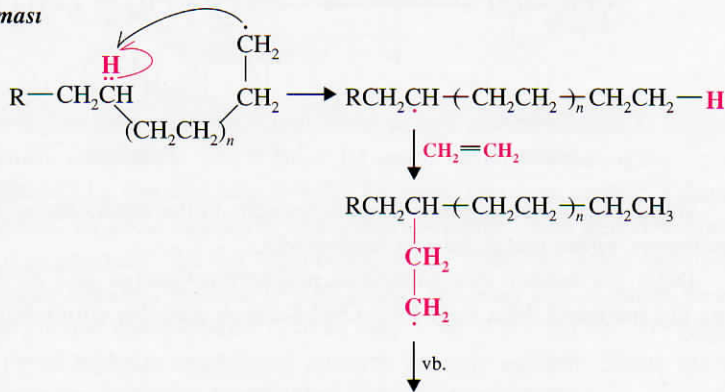
Etilen birimlerinin birbirinin ardından radikale eklenmesiyle zincir gelişmesi devam eder. Bu gelişme, birleşme ya da disproporsiyonlanma tepkimeleri nedeniyle zincir büyümesinin durduğu anda sona erer.

Zincir Sonlanması



Bir radikal, zincir büyüme işleminin sonunda kendisinden "arkasını ısırarak" bir hidrojen atomu koparabilir. Bu, zincirin dallanmasına neden olur.

Zincir Dallanması



Molekül kütlesi yaklaşık olarak 1.000.000 olmadıkça, polietilenin radikalik polimerleşme yöntemiyle elde edilmesi faydalı değildir. Molekül kütlesi çok yüksek olan polietilen, düşük derişimli bir başlatıcı kullanılarak elde edilebilir. Bu yöntem, sadece

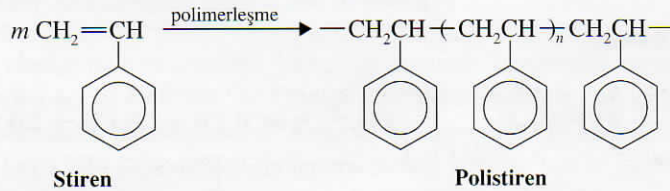
Çizelge 10.2 Diğer Yaygın Zincir Büyütme Polimerleri

Monomer	Polimer	İsim
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$\text{-(CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{))}_n\text{-}$	Polipropilen
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{-(CH}_2\text{—CH(Cl))}_n\text{-}$	Poli(vinil klorür), PVC
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$\text{-(CH}_2\text{—CH(CN))}_n\text{-}$	Poliakrilonitril, Orlon
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{-(CF}_2\text{—CF}_2\text{)}_n\text{-}$	Politetrafluoroeten Teflon
$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)CO}_2\text{CH}_3$	$\text{-(CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)(CO}_2\text{CH}_3\text{))}_n\text{-}$	Poli(metil metakrilat), Lusit, Pleksiglas, Perspeks

bir kaç zincirin büyümesini başlatır ve zincirlerin her birinde, mevcut monomerin aşırı miktarda yer almasını sağlar. Polymerleşme sırasında zincir sonlanırken, biraz daha başlatıcı eklenebilir ve bu şekilde yeni zincirler oluşmaya başlar.

1943 yılından beri ticari olarak üretilmekte olan polietilen, esnek şişelerin, filimlerin, levhaların üretiminde ve elektrik tellerinin yalıtımında kullanılır. Polietilen radikal mekanizmayla üretilir ve yumuşama noktası yaklaşık 110°C'dur.

Polietilen, katalizör kullanılarak başka bir yöntemle de elde edilebilir. Geçiş metallerinin organometalik bir kompleksi olan bu katalizöre **Ziegler-Natta katalizörü** adı verilir. Bu yöntemde ne radikal oluşur, ne de arkadan ısırmının bir sonucu olarak zincir dallanması görülür. Bu yöntemle elde edilen polietilen, çok daha yoğun, daha yüksek erime noktasına ve kuvvete sahip bir polimerdir. (Ziegler—Natta katalizörü, daha sonra, Özel Konu A'da ayrıntılı olarak tartışılacaktır.)



Bilinen bir başka polimer de *polistiren*dir. Polistirenin elde edilmesinde kullanılan monomer, *stiren* olarak bilinen feniletendir.

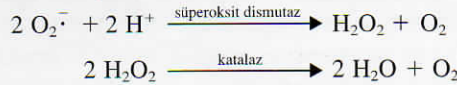
Diğer çok bilinen zincir büyütme polimerleri Çizelge 10.2'de verilmiştir. Bunların her biri hakkında daha fazla bilgi Özel Konu A'dan elde edinilebilir.

10.11 DİĞER ÖNEMLİ RADİKAL TEPKİMLERİ

Diğer pek çok organik tepkimenin anlaşılmasında radikal mekanizmaları çok önemlidir. Diğer örnekleri daha sonraki bölümlerde göreceğiz ama burada bir kaç önemli radikali ve radikal tepkimesini inceleyelim. Oksijen ve süperoksit, alkanların yanması, otoksidasyon, antioksidasyon ve statosferdeki koruyucu ozon tabakasını tehdit eden klorofloroetanların bazı tepkimelerini bunlar arasında sayabiliriz.

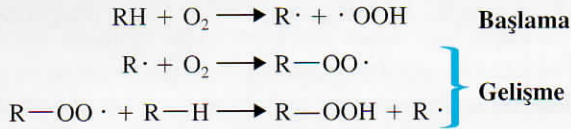
10.11A Moleküler Oksijen ve Süperoksit

En önemli radikallerden biri (ve hayatımızın her anında karşılaştığımız) moleküler oksijendir. Temel haldeki moleküler oksijen, oksijen atomlarının her ikisinde de birer çiftleşmemiş elektron bulunan bir diradikaldır. Oksijen bir radikal olarak, daha önce gördüğümüz radikaller gibi hidrojen atomlarını koparabilir. Bunun örneklerini yanma (Altbölüm 10.11B) ve otoksidasyon (Altbölüm 10.11C) tepkimelerinde görebiliriz. Biyolojik sistemlerde oksijen elektron alıcıdır ve moleküler oksijen bir elektron aldığı anda süperoksit ($O_2^{\cdot-}$) adı verilen bir radikal anyona dönüşür. Süperoksit hem olumlu ve hem de olumsuz fizyolojik rollere sahiptir: bağışıklık sistemi süperoksidi patojenlere karşı kendi savunması için kullanır. Ama öte yandan, süperoksidin sağlıklı hücreler üzerindeki yaşlandırma ve yükseltgen hasarlara yol açan hastalık süreçlerinde yer almasından da kuşku duyulmaktadır. Süperoksit dismutaz enzimi, süperoksit düzeyini düzenlemekte ve bunu da, süperoksidin, hidrojen peroksit ve moleküler oksijene dönüşümünü katalizleyerek gerçekleştirmektedir. Ancak hidroksil radikali (HO^{\cdot}) ürettiği için hidrojen peroksit de zararlı bir maddedir. Bu kez katalaz enzimi devreye girer ve hidrojen peroksidi, su ve oksijene dönüştürerek hidroksil radikalının oluşumunu önler.

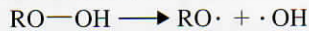


10.11B Alkanların Yanması

Alkanlar oksijenle tepkimeye girdiğinde (örneğin petrol ve gaz fırınlarında ve içten yanmalı motorlarda) karmaşık bir tepkimeler dizisi gerçekleşir ve sonunda alkan, karbon dioksit ve suya dönüşür (Altbölüm 4.10A). Yanma tepkimelerinin ayrıntılı mekanizması hakkında tam ve açık bir fikre sahip olmasak da bu önemli tepkimelerin radikal mekanizmasıyla yürüdüğünü biliyoruz. Aşağıda verilen tepkimelerde görüldüğü gibi, bu mekanizmada zincir başlama ve zincir gelişme basamakları bulunur.

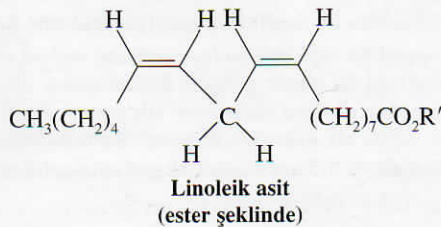


İkinci zincir gelişme basamağının ürünlerinden biri, alkil hidroperoksit adı verilen $R-OOH$ molekülüdür. Alkil hidroperoksitlerdeki oksijen-oksijen bağı oldukça zayıftır ve kırılarak diğer zincir tepkimelerini başlatabilecek olan radikalleri üretebilir.



10.11C Otoksidasyon

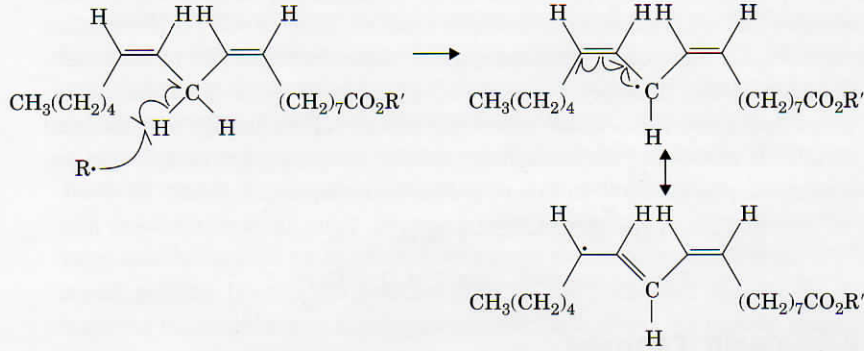
Linoleik asit bir *çoklu doymamış yağ asididir* ve bu tür asitler **çoklu doymamış yağlarda** ester şeklinde bulunurlar (Altbölüm 7.13A, “Besin Endüstrisinde Hidrojenleme” ve Bölüm 23). Çoklu doymamışlık bir bileşikte iki ya da daha çok ikili bağı bulunduğuna gelir.



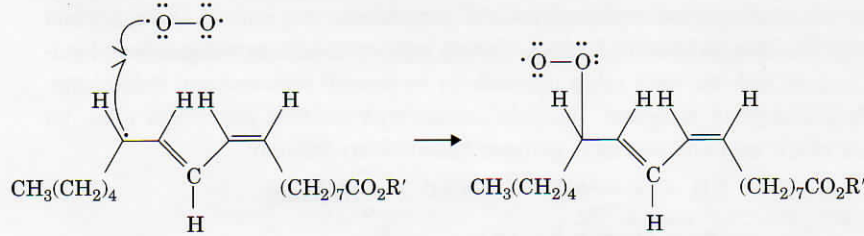
Çoklu doymamış yağlar, günlük besinlerimizin bir bileşeni olarak, sıvı ve katı yağlarda bol miktarlarda bulunurlar. Ayrıca; bedendeki yaşamsal fonksiyonları yürüten dokularda da yaygın bir şekilde yer alırlar.

Linoleik esterin iki ikili bağı arasında bulunan $-\text{CH}_2-$ grubundaki hidrojen atomları (Lin—H), radikaller tarafından koparılmaya karşı özel bir duyarlılığa sahiptir (nedenini Bölüm 13’de göreceğiz). Bu hidrojen atomlarından birinin koparılması sonucu yeni bir radikal (Lin·) oluşur. Bu radikal **otoksidasyon** (Şekil 10.7) adı verilen bir genel tepkime tipi içerisinde, oksijenle bir zincir tepkimesi verebilmektedir. Otoksidasyon

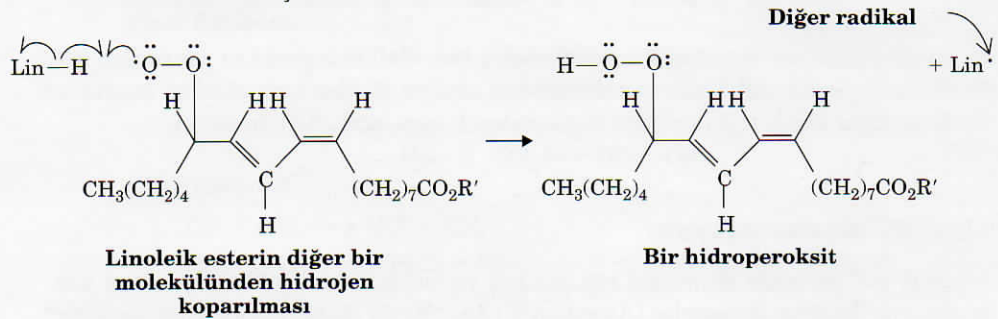
1. Basamak Zincir Başlaması



2. Basamak Zincir Gelişmesi



3. Basamak Zincir Gelişmesi



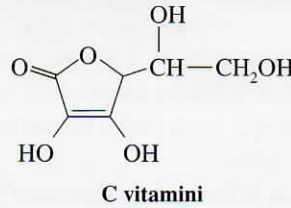
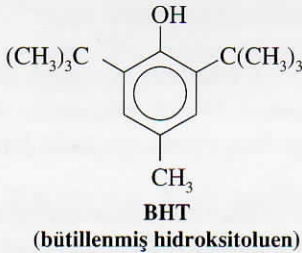
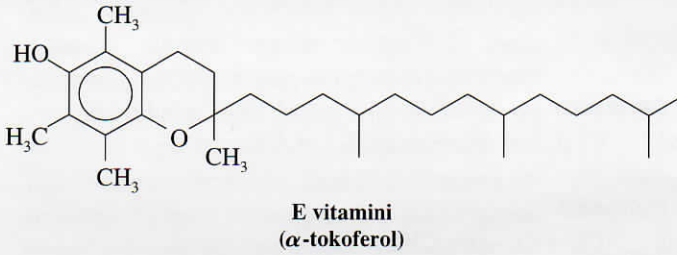
Şekil 10.7 Linoleik ait esterlin otoksidasyonu. 1. basamakta iki ikili bağ arasındaki $-\text{CH}_2-$ grubunun hidrojen atomlarına bir radikalin atağıyla tepkime başlatılır; bu basamakta gerçekleşen hidrojen koparılma tepkimesinde, rezonans melezi olan bir radikal elde edilir. Bu radikal, 2. basamaktaki iki zincir gelişme basamağının ilkinde oksijenle tepkimeye girerek, oksijen içeren bir radikal oluşturur. Bu yeni radikal de 3. basamakta yeni bir Linoleik esterden (Lin—H) bir hidrojen koparır. Bu ikinci zincir gelişmesi basamağının sonunda, bir hidroperoksit ve 2. basamağın tekrarlanmasına sebep olan bir radikal (Lin·) oluşur.

sonucu bir hidroperoksit oluşur. Otoksidasyon pek çok maddede oluşan bir süreçtir: Örneğin, sıvı ve katı yağlar bozulduğunda ortaya çıkan küflenme ve ekşimenin, ve açık havaya terkedilen bitümlü şistlerin kendiliğinden yanmaya başlamasının sorumlusu otoksidasyondur. Otoksidasyon beden içinde de gerçekleşir ve orada geri dönüşümsüz tahribatlara yol açabilir.

10.11D Antioksidanlar

Ortama, antioksidanlar adı verilen ve hızlı bir şekilde radikalleri “tuzağa düşürebilen” bileşikler eklendiğinde otoksidasyon önlenir. Çünkü antioksidanlar, radikallerle tepkimeye girerek onları, zinciri sürdüremeyecek olan, yeni ve kararlı radikallere dönüştürür.

E vitamini (α - tokoferol), radikal tuzağı olarak davranabilme kapasitesine sahiptir ve E vitamininin vücutta oynadığı en önemli rol, hücre tahribatlarına neden olabilen radikal tepkimelere engel olmasıdır. C vitamini de bir antioksidandır. Ancak son zamanlarda yapılan araştırmalar, C vitaminin günde 500 mg'dan fazla alındığı takdirde prooksidant etkilere sahip olabileceğini göstermektedir. Besin maddelerine eklenen BHT gibi bileşikler otoksidasyonu önlemektedir. BHT'nin de radikalleri tuzağa düşürdüğü bilinmektedir.



10.11E Ozon Azalması ve Kloroflorokarbonlar (CFC)

Yerden yaklaşık 25 km yükseklikteki strotosferde; çok yüksek enerjili (çok kısa dalga boyulu) UV ışını diatomik oksijeni (O_2) ozona (O_3) dönüştürür. Oluşan tepkimeler aşağıda verilen şekilde gösterilebilir.

1. Basamak $O_2 + h\nu \longrightarrow O + O$
2. Basamak $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M + 1s1$

burada M, ikinci basamakta açığa çıkan enerjinin bir kısmını soğurabilen başka bir taneçiktir.

2. Basamakta oluşan ozon da UV ışınıyla aşağıdaki şekilde etkileşebilir.

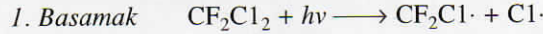
3. Basamak $O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O + 1s1$

3. Basamakta oluşan oksijen atomu 2. basamağın tekrarlanmasına neden olabilir ve bu böyle devam eder. Bütün bu basamakların net sonucu, yüksek enerjili UV ışınının ısıya dönüşmesidir. Bu çok önemli bir sonuçtur, çünkü bu döngünün varlığı dünyayı canlı organizmalara karşı zararlı olan ışımalarından korumaktadır. Bu koruma dünya üzerinde hayatı mümkün kılmaktadır. Yer yüzüne ulaşan yüksek enerjili UV ışınların miktarında nispeten bir artış bile, cilt kanseri olayında büyük bir artışa neden olacaktır.

Kloroflorokarbonlar (CFC) ya da *freonlar* adı verilen kloroflorometanlar (ve klorofloroetanlar) 1930 yılında üretilmeye başlanmıştır. Bu bileşikler, soğutucu, çözücü, ve aerosol kutularında taşıyıcı (itici) gaz olarak kullanılmaktadır. Trikloroflorometan, CFCl_3 (freon- 11 denir) ve diklorodiflorometan, CF_2Cl_2 (freon- 12 denir) bileşikleri tipik freonlardır.

1974 yılına kadar dünya freon üretimi, yılda 1 milyon ton kadardı. Soğutma amacıyla kullanılmakta olsa bile, freonların büyük bir çoğunluğu sonuçta atmosfere geçer ve orada hiç bir değişime uğramadan stratosfer tabakasına ulaşır. F. S. Rowland ve M. J. Molina, Haziran 1974'te freonun stratosferde bir radikal tepkimesi başlatabileceğini ve bunun, ozonun doğal dengesini alt üst edebileceğini gösteren bir makale yayınladılar ve böyle bir tehlikenin varlığını dünyaya ilk kez duyurmuş oldular. Bu alanda yaptıkları çalışmalar sonucu, 1995 Kimya Nobel Ödülü P.J. Crutzen, M. J. Molina ve F. S. Rowland'a verilmiştir. Söz konusu tepkimeler aşağıda verilmiştir. (Örnek olarak freon-12 kullanılmıştır.)

Zincir Başlaması



Zincir Gelişmesi



Zincir başlama basamağında, UV ışını freonun C—Cl bağının homolitik olarak kırılmasına neden olur. Böylece oluşan klor atomu gerçek bir yok edicidir ve stratosferin dışına difüzlenceye, ya da başka bir maddeyle tepkimeye girinceye kadar binlerce ozon molekülünü yok eder.

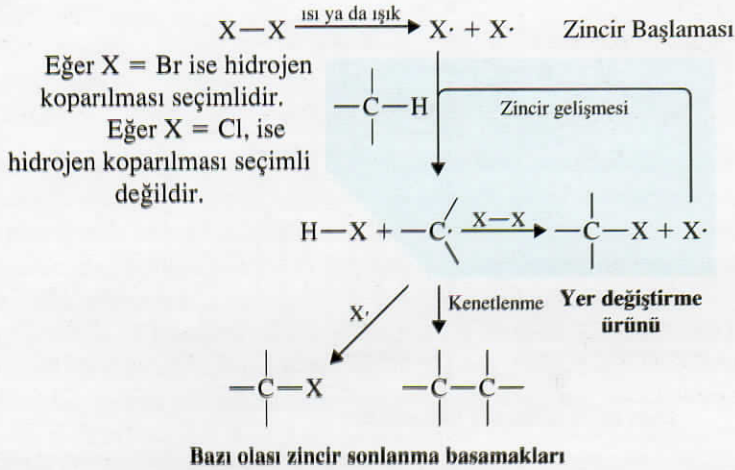
1975'te Ulusal Bilimler Akademisinde yapılan bir araştırma, Rowland ve Molina'nın vardığı sonuçları doğruladı ve Haziran 1978'de freonun aerosol kutularında kullanılması Amerikada yasaklandı. Yasak halen yürürlüktedir.

1985'te Antartika üzerinde ozon tabakasında bir delik keşfedildi. Ozon tabakasındaki delik oluşumunu sağlayan nedenlerden birinin de klor atomunun ozonda yarattığı tahribat olduğunun iddia edilmesinden beri, bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Ozon tabakasındaki deliğin büyümesi devam etmektedir ve ozon tabakasında benzer bir delik de Kuzey Kutbunda keşfedilmiştir. Ozon tabakası incelidikçe, güneşin tahrip edici ışınları yer yüzüne daha yoğun olarak ulaşacaktır.

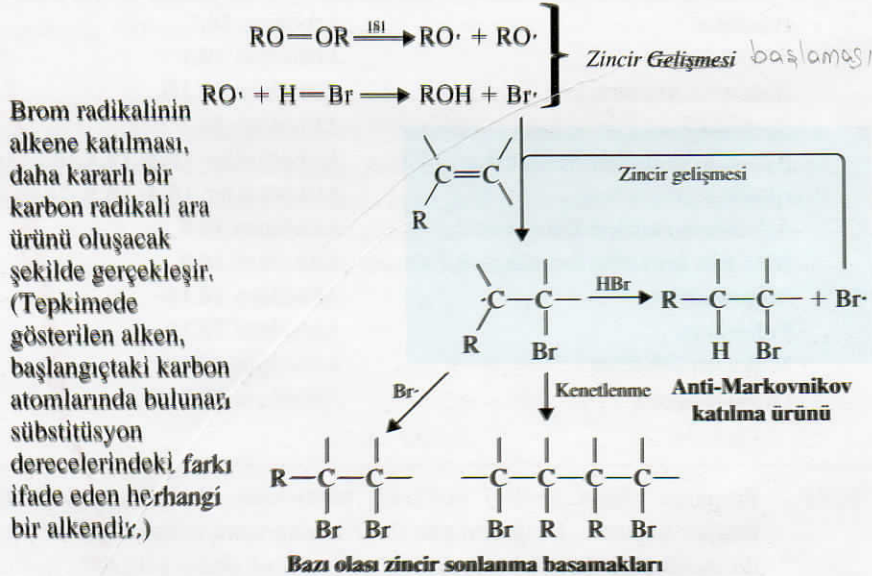
Sorunun küreselliği 1987'de "Montreal Protokolüyle" kabul edildi. Bu anlaşma, imzalayan ülkelerin, kloroflorokarbonların üretimini ve tüketimini azaltmalarının öngörülmektedir. Anlaşmanın bir gereği olarak, sanayileşmiş ülkeler, 1 Ocak 1996 tarihinden itibaren kloroflorokarbon üretimini durdurmuşlardır. Bugün 120 den fazla ülke, "Montreal Protokolünü" imzalamış bulunmaktadır. Stratosferdeki ozon azalması sorunu dünya tarafından daha iyi anlaşıldıkça, kloroflorokarbonların aşamalı bir şekilde terkedilmesi hızlanacaktır.

Tepkimelerin Özeti

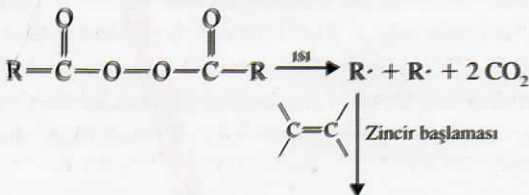
Alkenlerin Radikalik Halojenlenmesi

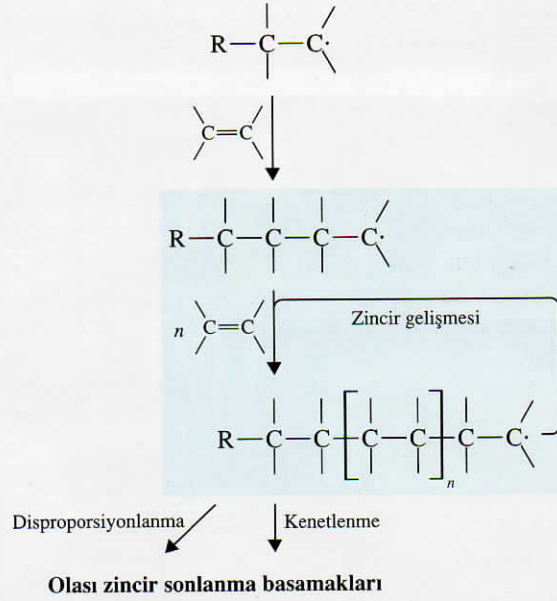


Hidrojen Bromürün Alkenlere anti-Markovnikov Katılması



Radikalik Polimerleşme





Anahtar Terimler ve Kavramlar

Homoliz	Atbölüm 10.1
Radikaller	Alt bölüm 10.1
Hidrojen koparılması	Alt bölüm 10.1B
Homolitik bağ ayrışma enerjisi (DH°)	Alt bölüm 10.2
Alkanların halojenlenmesi	Alt bölümler 10.3, 10.4, 10.5, 10.6, 10.8
Zincir tepkimeleri	Alt bölümler 10.4, 10.5, 10.6, 10.11
Alkenlere radikal katılması	Alt bölüm 10.9
HBr'nin anti-Markovnikov katılması	Alt bölüm 10.9
Monomerler	Alt bölüm 10.10
Polimerler	Alt bölüm 10.10
Makromoleküller	Alt bölüm 10.10
Otoksidasyon	Alt bölüm 10.11C

EK PROBLEMLER 10.19

Propanın klorla verdiği radikalik tepkimede, ileri derecede halojenmiş ürünler yanında, 1-kloropropan ile 2-kloropropan molekülleri de oluşur. Bu iki molekülün her biri için zincir başlaması ve zincir gelişmesi tepkimelerini yazınız.

*10.20

Bütanın klorlanması, ileri derecede klorlanmış ürünlere ek olarak, molekül formülü C_4H_9Cl olan ürünlerin bir karışımı da elde edilir. (a) Stereokimyasal açıdan bakılırsa, bu tepkimede, C_4H_9Cl formülüne sahip kaç tane izomer beklersiniz? (b) Eğer C_4H_9Cl 'nin izomerleri ayrışal damıtma ya da gaz kromatografisine tabi tutulursa, kaç kısmın elde edileceğini beklersiniz? (c) Hangi kısımlar optikçe aktiflik göstermez? (d) Kısımlardan hangisini

* Yıldızla işaretlenmiş olan problemler "çözülmesi daha zor olan problemler"dir.

enantiyomerlerine ayırabilirsiniz? (e) Gaz kromatografisi ya da damıtmayla ayrılan izomerlerin ^1H ve ^{13}C DEPT NMR spektrumları arasındaki ayırt edici özellikler hakkında beklediğiniz farkları açıklayınız. (f) İzomerleri birbirinden ayırt edebilmek için onların kütle spektrumlarındaki parçalanmalar nasıl kullanılabilir?

- 10.21** (*R*)-2-Klorobütanın klorlanması, $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ formülüne sahip izomerlerin bir karışımı elde edilmektedir. (a) Kaç farklı izomerin oluşacağını umuyorsunuz? (b) Eğer $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ formüllü izomerler karışımı ayrımsal damıtmaya tabi tutulursa, kaç kısmın elde edileceğini düşünüyorsunuz? (c) Bu kısımlardan hangisi ya da hangileri optikçe aktif olacaktır?

- 10.22** Alkanların halojenlenmesinde olduğu gibi, zincir tepkimelerinin başlatılmasında sık sık peroksitler kullanılır. Çizelge 10.1'de verilen bağ enerjilerini inceleyiniz ve neden özellikle peroksitlerin etkin bir radikal başlatıcısı olduğunu açıklayınız. (b) Cevabınızı, di-*ter*-bütil peroksitin, $(\text{CH}_3)_3\text{CO} - \text{OC}(\text{CH}_3)_3$, alkanların halojenlenmesini nasıl başlattığını göstererek açıklayınız.

- 10.23** 2-Metilbütandan bir hidrojen atomunun koparılmasıyla oluşabilecek radikalleri azalan kararlılıklarına göre sıralayınız.

- 10.24** Aşağıda metanın klorlanması için farklı bir mekanizma verilmiştir.



Bu mekanizmanın her basamağı için ΔH° değerlerini hesaplayınız, ve daha sonra, bu mekanizmanın, Altbölüm 10.4 ve 10.5'de verilen mekanizmalarla yarışıp yarışamayacağını açıklayınız.

- 10.25** Verilen maddelerden çıkararak ve gereken diğer maddeleri de kullanarak, aşağıdaki bileşiklerin elde edilmesini gösteriniz. (Bu bileşiklerden herhangi birinin sentezinde yazdığınız tepkime basamağını, problemin daha sonraki aşamalarında tekrarlamamız gerekmez.)

(a) Etandan etil iyodür.

(b) Etandan dietil eter.

(c) Siklopentandan siklopenten.

(d) 2-Metilbütandan 2-bromo-3-metilbütan.

(e) Metan ve asetilenden 2-büten.

(f) Etan ve asetilenden 2-bütanol

(g) Etandan etilazür ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$).

- 10.26** 1-Florobütanın klorlanma tepkimesine ilişkin olarak, çeşitli konumlardaki bağıl hızlar aşağıda verilmiştir.



Bu etkinlik sırasını açıklayınız.

- *10.27** 2,2-Dimetilheksanın radikalik yer değiştirmesinde, C5 konumundaki klor yer değiştirmesi, tipik bir ikincil karbon atomundakine göre çok hızlıdır (örneğin, bütandaki C2 konumu). Radikalik polimerleşmeye ilişkin tartışmaları yeniden gözden geçirdikten sonra, 2,2-dimetilheksanın C5 konumundaki bu yüksek yer değiştirme hızına bir açıklama getiriniz.

10.28 1894 yılında İngiliz Kimyacı H. J. H Fenton'un açıkladığı gibi, hidrojen peroksitle ferröz sülfat tepkimeye girerek hidroksil ($\text{HO}\cdot$) radikalini oluştururlar. Bu şekilde elde edelin $\text{HO}\cdot$ ile *ter*-bütil alkol etkileştirilirse, erime noktası 92°C olan kristal yapıda bir **X** maddesi elde edilmektedir. Spektral özellikleri aşağıda verilen **X** bileşiğinin yapısını bulunuz ve oluşum tepkimesinin mekanizmasını yazınız.

MS: kütle değeri en büyük olan pik 131 m/z de ortaya çıkıyor.

IR: 3620, 3550 (geniş), 2980, 2940, 1385, 1370 cm^{-1}

^1H NMR: δ 1,22, 1,58 ve 2,95'te keskin birililer (alan oranları 6 : 2 : 1)

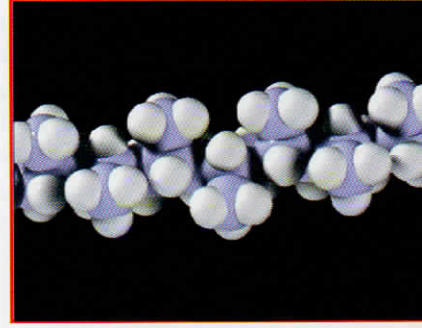
^{13}C NMR: δ 28 (CH_3), 35 (CH_2), 68 (C)



**ÖĞRENME GRUBU
PROBLEMLERİ**

1. (a) *Aşırı* miktarda *cis*-1,3-dimetilheksanın ısı ve ışık altında Br_2 ile tepkimesinde oluşacak tüm organik ürünlerin yapı formüllerini yazınız. Tepkimenin stereokimyasını gösterebilmek için üç boyutlu formülleri kullanınız.
- (b) *Aşırı* miktarda *cis*-1,3-dimetilsikloheksanın ısı ve ışık altında Cl_2 ile tepkimesinde oluşacak tüm organik ürünlerin yapı formüllerini yazınız. Tepkimenin stereokimyasını gösterebilmek için üç boyutlu formülleri kullanınız.
- (c) Bir alternatif olarak, (a) ve (b) şıklarında verilen soruları *cis*-1,2-dimetilsikloheksan için cevaplayınız.
2. (a) Karbon atomu kaynağı olarak sadece propan ve metandan çıkarak ve gerekli diğer reaktifleri de kullanarak 2-metoksipropenin elde edilmesini gösteriniz. Bunun için ilk önce retrosentetik bir analiz (geriye doğru çözüm) tasarlayınız.
- (b) 2-Metoksipropan bir radikal başlatıcıyla etkileştirildiğinde bir polimer oluşur. Radikal mekanizmasının bir diaçil peroksit tarafından başlatıldığını varsayarak, polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını ve oluşan polimerin yapı formülünü yazınız.

Zincir-Büyütme Polimerleri



Polipropilen (sindiyotaktik)

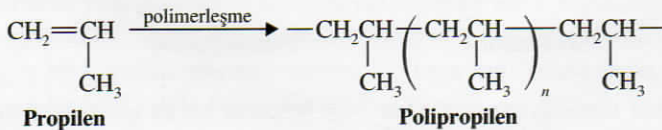
Orlon, Pleksiglas, Lusit, polietilen ve Teflon isimlerini artık çoğumuz yakında tanımaktayız. Bu plastikler (ya da polimerler), giyim kuşamımızdan ev eşyalarımıza kadar etrafımızda bulunan ve 70 yıl öncesine kadar tanımadığımız pek çok maddenin yapımında kullanılmaktadır. Yirminci yüzyılda, kimya endüstrisindeki dikkat çekici büyüme, diğer etkenlerin her birinden daha çok, polimerlerin üretim yöntemlerindeki gelişmeden kaynaklanmaktadır.

Bu arada, bazı bilim adamları bu sentetik plastiklere duyduğumuz güven hakkındaki kaygılarını dile getirmektedirler. Çünkü bunlar, doğadaki oluşumlardan daha çok laboratuvarın ve endüstriyel yöntemlerin bir ürünüdür ve bunların çoğu doğada parçalanamamaktadır. Gerçi son yıllarda “bakteriler tarafından ayrıştırılabilen plastiklerin” geliştirilmesinde ilerlemeler kaydedilmiştir ama bakteriler tarafından ayrıştırılamayan pek çok madde hâlâ kullanılmaktadır. Çoğu plastik, yanabilir maddeler olmasına rağmen, yakma işlemi, yaratacağı hava kirliliği nedeniyle bunları yok etmek için uygun bir yöntem değildir.

Elbette bütün polimerler sentetik değildir. Doğal olarak oluşan pek çok bileşik de polimer yapısındadır. Örneğin ipek ve yün, proteinler denilen polimerlerdir. Besin maddemiz olan nişastalarla odun ve pamuktaki selüloz da doğal polimer örnekleridir.

Polimerler çok sayıda alt birimin tekrarlanmasıyla oluşan çok büyük moleküllerdir. Polimerlerin elde edilmesinde kullanılan moleküler alt birimlere *monomerler* ve monomerlerin birbirine bağlanma tepkimelerine ise polimerleşme tepkimeleri adı verilir.

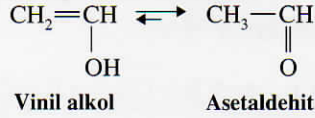
Örneğin propilen (propen), *polipropileni* oluşturmak üzere polimerleşebilir. Bu polimerleşme bir zincir tepkimesiyle gerçekleşir, ve sonuç olarak, polipropilen türü polimerlere *zincir-büyütme* ya da *katılma polimerleri* adı verilir.



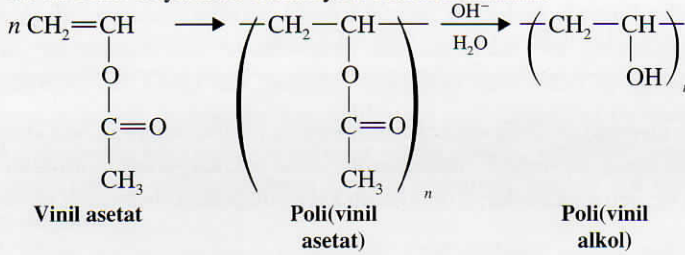
Altbölüm 10.10’da gördüğümüz gibi, zincir-büyütme polimerlerinin elde edilmesinde alkenler uygun çıkış maddeleridir. Katılma tepkimeleri, nasıl başlatıldıklarına bağlı olarak radikalik, kationik ya da anyonik mekanizmalardan biriyle gerçekleşebilir. Aşağıda bu mekanizmalara örnekler verilmiştir. Bu tepkimelerin hepsi zincir tepkimesidir.

Bu tepkime yüksek derecede eksotermiktir ve ortamda bulunan su, açığa çıkan ısıyı dağıtarak yok edilmesine yardımcı olur. Bir katılma polimeri için alışılmadık derecede yüksek bir erime noktasına (327°C) sahip olan teflon, kimyasal etkilere çok dirençli olması yanında, sürtünme katsayısı da çok düşük bir maddedir. Teflon bu özellikleri nedeniyle, yağlamasız mil yataklarında, tava ve çanakların astarlanmasında ve aşındırıcı kimyasallara karşı yüksek dirence sahip maddelerin gerektiği özel durumlarda kullanılır.

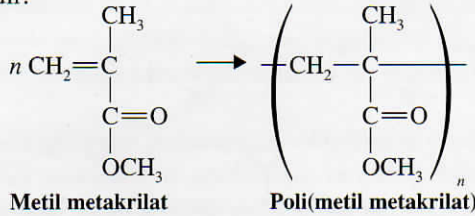
Vinil alkol kendiliğinden asetaldehite dönüşen kararsız bir bileşiktir (bkz. Altbölüm 17.2). Bu nedenle, suda çözünen bir polimer olan poli(vinil alkol)ün doğrudan elde



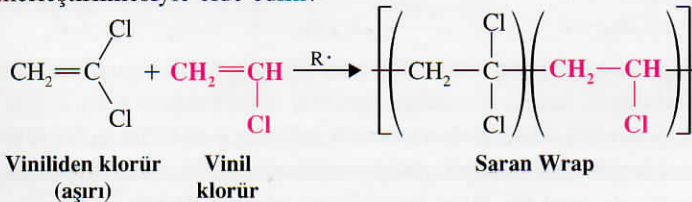
edilmesi mümkün değildir. Ancak bu, vinil asetatın polimerleştirilerek poli(vinil asetat) oluşturulmasıyla başlayan, dolaylı bir yöntemle gerçekleştirilebilir. Bundan sonra oluşan polimer hidrolizlenerek poli(vinil alkol) elde edilir. Ancak bu hidroliz işleminin tamamlanması genelde istenmez. Çünkü ortamda az miktarda ester grubunun bulunması, ürünün suda çözünürlüğünü artırır. Ester grupları polimer zincirlerinin birbirlerinden ayrı tutulmalarına yardımcı olur ve bu durum da hidroksil gruplarının hidrasyonuna imkan tanır. İçerisinde %10 oranında ester kalmış bulunan poli(vinil alkol) suda kolaylıkla çözünür. Poli(vinil alkol) suda çözünen filimlerin ve yapışkanların üretiminde, poli(vinil asetat) ise su bazlı boyalarda emülsiyon olarak kullanılır.



Kusursuz optik özelliklere sahip bir polimer, metil metakrilatın radikalik polimerleşmesiyle elde edilir. Poli(metil metakrilat); Lusit, Pleksiglas ve Perpeks isimleri altında pazarlanmaktadır.

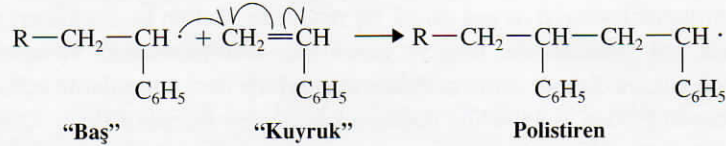


Vinil klorür ve viniliden klorür karışımı polimerleştirilirse, *kopolimer* olarak bilinen bir polimer elde edilir. *Saran Wrap* olarak bilinen ve gıda ambalajında kullanılan polimer, işte böyle bir kopolimerdir ve viniliden klorürün aşırı miktarda bulunduğu bir karışımın polimerleştirilmesiyle elde edilir.

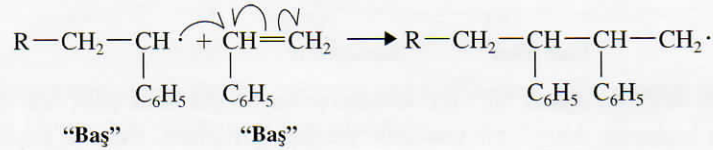


Polimer zinciri boyunca alt birimlerin düzenli bir şekilde değişmesi gerekli değildir.

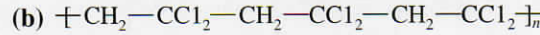
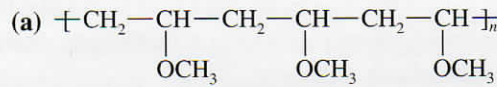
Problem A.1 ➤ Stirenin ($C_6H_5CH=CH_2$) radikalik polimerleşmesiyle elde edilen polistiren, baş-kuyruk şeklinde bir bağlanmayla oluşur.



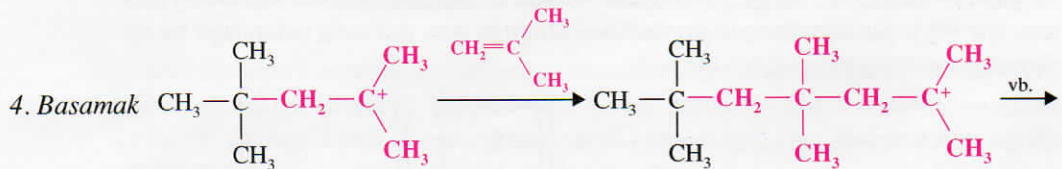
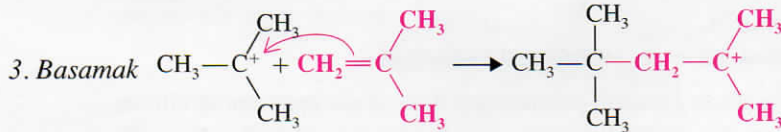
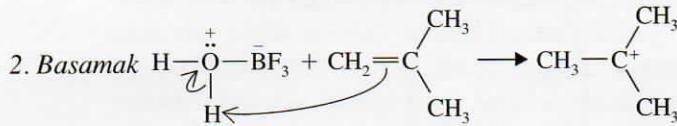
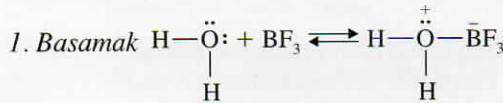
Bu oluşum biçimi, aşağıdaki baş-baş bağlanma tarzından daha çok tercih edilir. Bu durumun neden kaynaklandığını açıklayınız.



Problem A.2 ➤ Aşağıda verilen polimerlerin her birinin radikalik bir polimerleşmeyle elde edilebilmesi için genel bir yöntem öneriniz. Kullanmak istediğiniz monomerleri gösteriniz.



Alkenler de kuvvetli asitlerle etkileştirildiklerinde polimerleşirler. Asit katalizörlü polimerleşmelerde zincir büyümesi, radikallerden daha çok katyonlar tarafından gerçekleştirilir. Aşağıda verilen tepkimeler, izobütilenin katyonik polimerleşmesini göstermektedir.

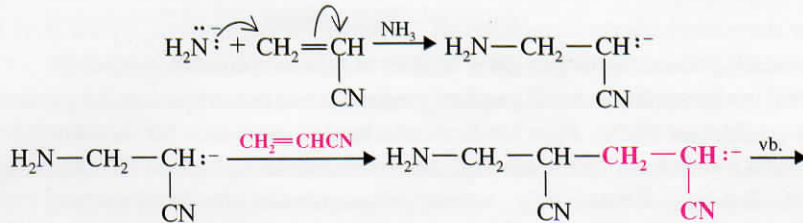


Katyonik polimerleşmelerde kullanılan katalizör, genel olarak, az miktarda su içeren Lewis asitleridir. İzobütilenin polimerleşmesi, katalizörün (BF_3 ve H_2O) katyonik zincir büyümesinde nasıl bir görev üstlendiğini göstermektedir.

Eten gibi alkenler, vinil klorür ve akrilonitril öyle kolaylıkla kationik polimerleşmeye girmezler. Ama izobütilenin kationik polimerleşmesi çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. İlgili moleküllerin bu davranışlarına bir açıklama getiriniz.

Problem A.3

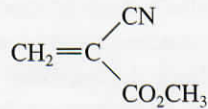
Elektron çekici gruplar içeren alkenler, kuvvetli bazların varlığında polimerleşirler. Örneğin akrilonitril, sıvı amonyak içerisinde sodyum amit (NaNH_2) ile etkileştirilirse polimerleşir. Bu polimerleşmede zincir büyümesi anyonlar tarafından gerçekleştirilir.



Ticari üretim bakımından akrilonitrilin anyonik polimerleşmesi, daha önce gördüğümüz radikalik polimerleşmesinden daha az öneme sahiptir.

Dikkate değer bir yapışkan olan “superglue” anyonik bir polimerleşme sonucu oluşur: Superglue, saflaştırılmış metil α -siyanoakrilat içeren bir çözeltidir.

Problem A.4

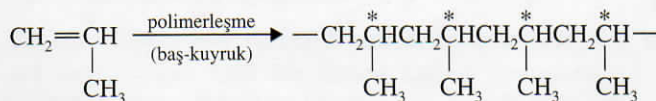


Metil α -siyanoakrilat

Metil siyanoakrilat hidroksil iyonu gibi bir anyon tarafından polimerleştirilebilir, fakat birbirine yapıştırılacak iki maddenin yüzeyinde eser miktarda bulunan suyun etkisiyle bile polimerleşir. (Bu iki madde, malesef sık sık, yapıştırma işlemini yapanın parmakları olmaktadır.) Metil α -siyanoakrilatın anyonik polimerleşmesinin nasıl olduğunu gösteriniz.

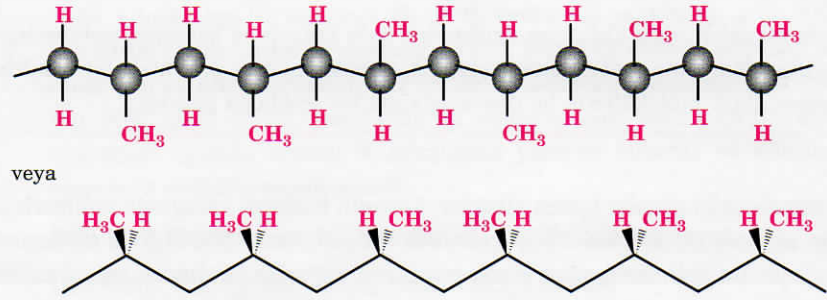
A.1 ZİNCİR-BÜYÜTME POLİMERLERİNİN STEREOKİMYASI

Propilenin baş-kuyruk polimerleşmesinde, her atomu stereomerkez olan bir polimer elde edilir. Bu yöntemle elde edilen polipropilenin pek çok fiziksel özelliği, bu stereomerkezlerin stereokimyasına bağlıdır.



Metil gruplarıyla hidrojen atomlarının zincir boyunca üç genel düzenlenmesi mevcuttur. Bu düzenlemeler *ataktik*, *sindiyotaktik* ve *izotaktik* olarak tanımlanır.

Şekil A.1 Ataktik polipropilen (daha açık olarak gösterebilmek için, şekilde “gergin” karbon zinciri kullanılmıştır.)



Eğer stereomerkezlerin stereokimyası, düzensiz bir durumdaysa (Şekil A.1) bu polimere ataktik polimer denir (α ,-siz + Yunanca: *taktikos*, düzen).

Ataktik polipropilende metil grupları gergin karbon zincirinin her iki yanında rastgele bir şekilde yer alırlar. Eğer keyfi olarak, karbon zincirinin bir ucunun öbüründen daha öncelikli olduğunu kabul edersek, zincirdeki stereomerkezleri (R – S) simgeleriyle tanımlıyabiliriz (Altbölüm 5.6). Ataktik polipropilende, (R – S) sıralaması, zincir boyunca düzensiz bir durum gösterir.

Radikalik polimerleşmeyle yüksek basınçta üretilen polipropilen ataktiktir. Çünkü bu polipropilen kristal olmayan, yumuşama noktası düşük ve zayıf mekanik özelliklere sahip ataktik bir polimerdir.

Grupların karbon zinciri boyunca olası ikinci bir düzenlenme şekli ise sindiyotaktik polipropilende olduğu gibidir. Sindiyotaktik polipropilende metil grupları gergin karbon zinciri boyunca birbirini düzenli bir şekilde takip eder (Şekil A.2). Eğer yine keyfi olarak, sindiyotaktik polipropilenin karbon zincirinin bir ucunun öbüründen daha öncelikli olduğunu kabul edersek, zincirin stereomerkezlerinin konfigürasyonu, (R), (S), (R), (S), (R), (S) vb. şeklinde değişecektir.

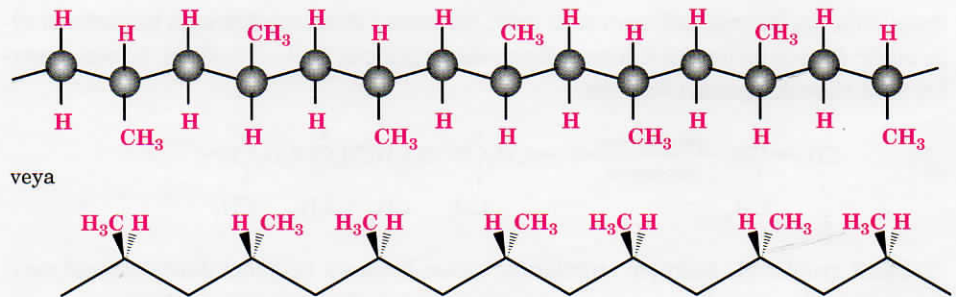
Stereomerkezlerin olası üçüncü düzenlenmesi de Şekil A.3'te görülen izotaktik düzenlenmedir. İzotaktik düzenlenmede metil grupları karbon zincirinin aynı tarafında bulunurlar. Zincirin hangi ucunun daha öncelikli olduğunun kabul edilmesine bağlı olarak, tüm stereomerkezlerin konfigürasyonları, ya (R) ya da (S) olacaktır.

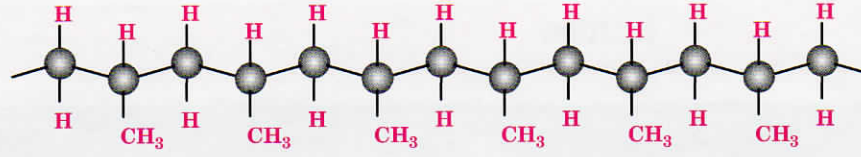
İzotaktik ve sindiyotaktik isimleri, Yunancadaki *taktikos* (düzen) artı *iso* (aynı) ve *syndio* (ikisi birlikte) terimlerinden kaynaklanmaktadır.

1953 yılı öncesinde izotaktik ve sindiyotaktik polimerler bilinmiyordu. Ama 1953 yılında, Alman kimyacı Karl Ziegler ve İtalyan kimyacı Giulio Natta, birbirlerinden bağımsız olarak, polimerleşme tepkimelerinin stereokimyasal kontrolüne izin veren bir katalizör buldıklarını duyurdular. Bugünkü adıyla Ziegler-Natta katalizörü, geçiş metali halojenürleriyle indirgen maddelerin tepkimesinden elde edilir. En çok kullanılan katalizör, titan tetraklorür ($TiCl_4$) ile trialkilalüminyumdan (R_3Al) elde edilmektedir.

Ziegler ve Natta bu buluşları için 1963 yılında Kimya Nobel Ödülünü kazandılar.

Şekil A.2 Sindiyotaktik polipropilen.





veya

**Şekil A.3** İzotaktik polipropilen.

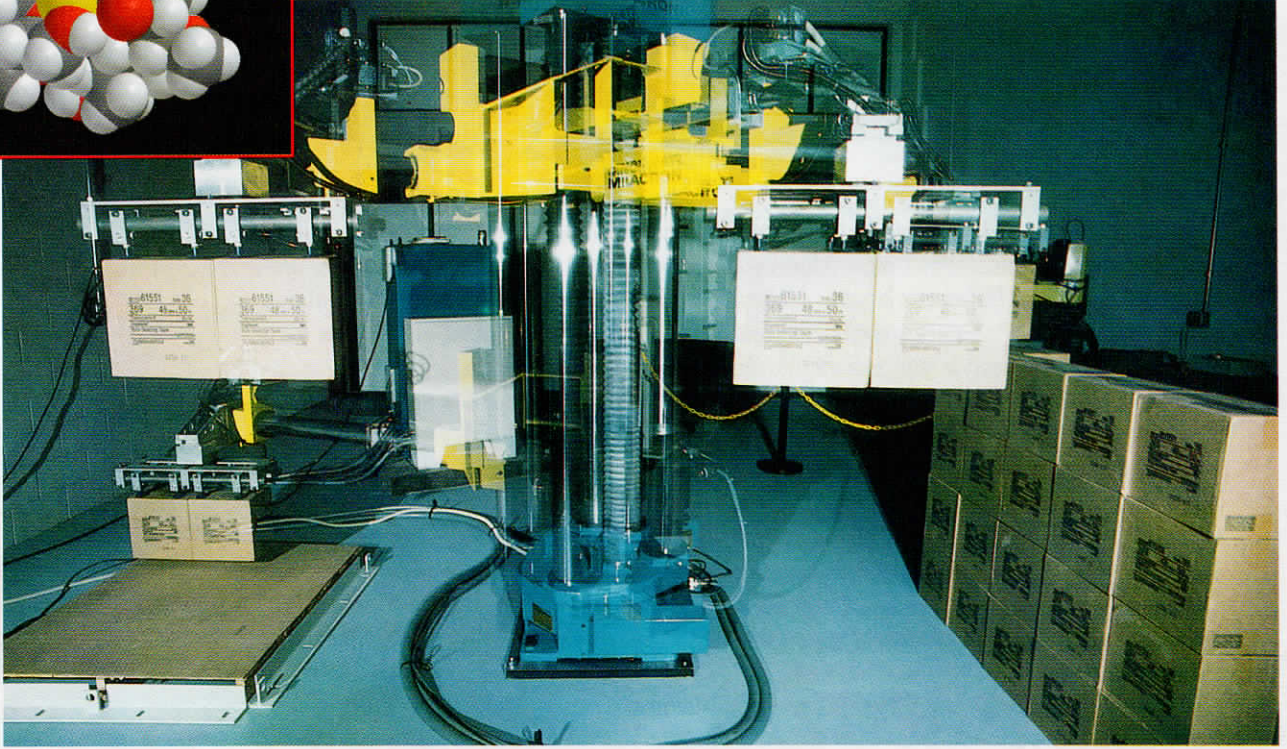
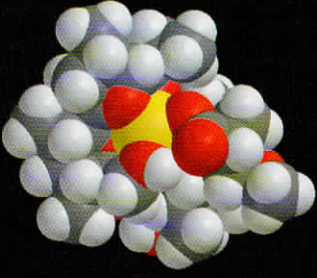
Ziegler-Natta katalizörleri genel olarak süspanse edilmiş katılar olarak kullanılır ve polimerleşme muhtemelen, parçacıkların yüzeyindeki metal atomlarında gerçekleşir. Polimerleşme iyonik bir mekanizmaya sahiptir, fakat mekanizmanın ayrıntıları tam olarak anlaşılamamıştır. Polimerleşmenin, büyüyen polimer zinciri ile metal arasına bir alkil monomerinin girmesiyle gerçekleştiğine dair kanıtlar bulunmaktadır.

Sindiyotaktik ve izotaktik polipropilenlerin her ikisi de, Ziegler-Natta katalizörünün kullanılmasıyla elde edilmektedir. Polimerleşme çok düşük basınçta gerçekleşir ve oluşan polimerler ataktik polipropilenden daha yüksek sıcaklıkta erirler. Örneğin izotaktik polipropilen 175°C 'da erir. İzotaktik ve sindiyotaktik polimerler ataktik polimerlerden daha kristal yapıdadırlar, grupların zincir boyunca daha düzenli bir şekilde yerleşmesi, kristal yapısına daha iyi bir şekilde uyum sağlamasına imkan verir.

Poli(metil metakrilat)ın ataktik, sindiyotaktik ve izotaktik şekilleri bilinmektedir. Ataktik şekli kristal yapıda olmayan bir camdır. Kristal sindiyotaktik ve izotaktik şekilleri ise sırasıyla 160° ve 200°C 'da erirler.

(a) Polistirenin ataktik, sindiyotaktik ve izotaktik şekillerine ilişkin zincir parçalarının yapısal formüllerini yazınız (bkz. Problem A.1) (b) Polistirenin bu şekillerinin çözeltileri hazırlansa, hangi çözeltinin optikçe aktiflik göstereceğini umarsınız?

Problem A.5



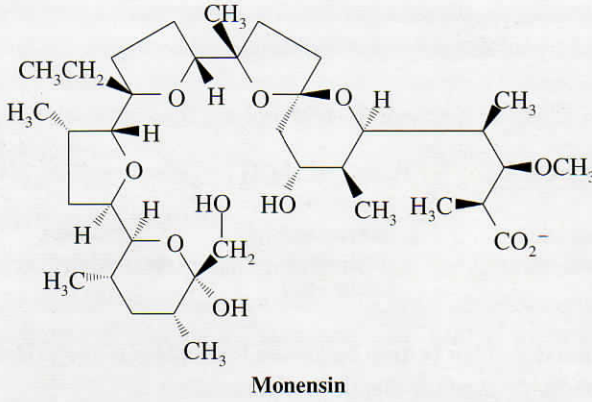
Alkoller ve Eterler

Moleküler Konukçular

Hücre zarı, yukarıdaki kutu taşıyıcı robotun, kutuların “derişimlerini” bir yerden diğer yere değiştirmesi gibi, hücrelerin dışı ve içi arasında kritik derişimleri düzenler. Örneğin, hücre içi ve hücre dışı arasındaki sodyum ve potasyum derişimlerindeki farklılıklar, sinirlerin işlevinde, önemli besinlerin hücre içerisine taşınmasında ve uygun hücre hacminin korunmasında gereklidir.* Etkinlikleri, bu önemli iyon derişimi değişikliğini bozmaktan kaynaklanan bir antibiyotik grubu vardır. Bu antibiyotiklere iyonoforlar denir. Monensin, böyle bir iyonofor antibiyotiktir.

Monensin, sodyum iyonlarını bağlayıp hücre zarı içerisinden dışarıya taşıyan bir bileşik olduğu için taşıyıcı iyonofor olarak adlandırılır. (Gramisidin ve valinomisin gibi diğer iyonofor antibiyotikler, hücre zarında gözenekler açtıklarından, kanal oluşturucu iyonoforlardır.)

* Sodyum ve potasyum derişimlerindeki değişiklikleri düzenleyen gerçek moleköl pompasının özelliklerinin keşfi ve tanımlanması (Na^+ , K^+ - ATPaz), Jens Skou'ya (Aarhus Üniversitesi, Danimarka) 1997 Nobel Kimya ödölünün yarısını kazandırmıştır. Ödölün diğer yarısı ise, ATP sentezinin enzimatik mekanizmasını aydınlattıkları için Paul D. Boyer (UCLA, Kaliforniya Üniversitesi, Los Angeles) ve John E. Walker'a (Cambridge) verilmiştir.

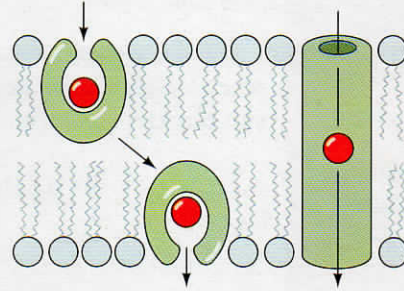


Monensinin iyon taşıma yeteneği, başlıca çok sayıda eter fonksiyonel gruplarını içermesinden ileri gelir ve bu nedenle, bir polietar antibiyotik örneğidir. Bu moleküllerin oksijen atomlarının metal iyonlarını bağlaması Lewis asit-baz etkileşimi şeklindedir. Her monensin molekülü, sodyum iyonlarıyla bir düzgün sekizyüzlü kompleks oluşturur.

Kompleks, polar olmayan

hücre zarının bir tarafından diğer tarafına, monensinin “konuğu” olarak taşınacak iyonlar için, hidrofobik “konukçu”dur. Bu taşıma işlemi, hücre işlevi için gerekli olan kritik sodyum derişimi değişimini bozar.

Taç eter olarak adlandırılan bileşikler moleküler konukçular ve aynı zamanda polietar iyonofordur. Taç eterler, antibiyotik olarak kullanılmalarına rağmen, iyonik reaktiflerle polar olmayan çözücülerde gerçekleştirilen tepkimeler için yararlıdır. 1987 Nobel Kimya Ödülü, taç eterler ve ilgili bileşiklerle çalışmalarından dolayı, Charles J. Pedersen, Donald J. Cram ve Jean-Maria Lehn'e verilmiştir. Bu araştırmanın, konukçu-konuk kimyası olarak adlandırılan çalışma alanının başlangıcı olduğu ifade edilmektedir. Taç eterler Altbölüm 11.20'de tekrar ele alınacaktır.



Taşıma iyonoforlarının taşıyıcı (solda) ve kanal oluşturuıcı biçimleri

11.1 YAPI VE ADLANDIRMA

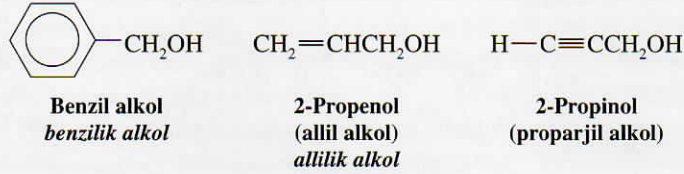
Alkoller, moleküllerinde doymuş bir karbon atomuna* bağlı hidroksil grubu bulunan bileşiklerdir. Doymuş karbon atomu, aşığıdaki örneklerde görülen basit alkil gruplarının karbon atomları gibidir.

CH_3OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
Metanol (metil alkol)	Etanol (etil alkol) <i>1° alkol</i>	2-Propanol (izopropil alkol) <i>2° alkol</i>	2-Metil-2-propanol (ter-bütıl alkol) <i>3° alkol</i>

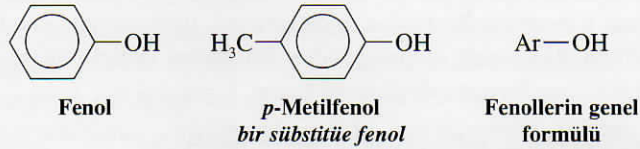
* Hidroksil grubunun, bir ikili bağın doymamış karbon atomuna ($\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ gibi) bağlı bulunduğu bileşiklere enoller denir (bkz. Altbölüm 17.2)

11.1 Yapı ve Adlandırma
 11.2 Alkollerin ve Eterlerin Fiziksel Özellikleri
 11.3 Önemli Alkoller ve Eterler
 11.4 Alkollerin Alkenlerden Sentezi
 11.5 Oksiciva Katılması-Civa Ayrılması
 Tepkimesiyle Alkenlerden Alkollerin Eldesi
 11.6 Hidroborasyon: Organobaronların Sentezi
 11.7 Hidroborasyon-Yükseltgemeye Alkenlerden Alkollerin Eldesi
 11.8 Alkollerin Tepkimeleri
 11.9 Alkollerin Asit Olarak Davranışı
 11.10 Alkollerin Mesilatlar ve Tosilatlar Dönüştürülmesi
 11.11 S_N2 Tepkimelerinde Mesilatlar ve Tosilatlar
 11.12 Alkollerin Alkil Halojenürlere Dönüştürülmesi
 11.13 Alkollerin Hidrojen Halojenürlerle Tepkimelerinden Alkil Halojenürlerin Elde Edilmesi
 11.14 Alkollerin PBr₃ ve SOCl₂ ile Tepkimelerinden Alkil Halojenürlerin Elde Edilmesi
 11.15 Eterlerin Sentezleri
 11.16 Eterlerin Tepkimeleri
 11.17 Epoksitler
 11.18 Epoksitlerin Tepkimeleri
 11.19 Alkenlerin Epoksitler Üzerinden Anti-Hidroksillenmesi
 11.20 Taç Eterler: Bağlı Olarak Polar Olmayan Aprotik Çözücülerde Faz-Transfer Kataliziyle Nükleofilik Yer Değiştirme
 11.21 Alkenlerin, Alkollerin ve Eterlerin Tepkimelerinin Özeti

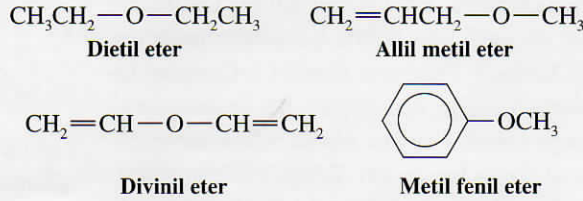
Alkolün karbon atomu, bir alkenil veya bir alkinil grubunun doymuş bir karbon atomu da olabilir; ya da karbon atomu, benzen halkasına bağlanmış bir doymuş karbon atomu olabilir.



Hidroksil grubunun doğrudan benzen halkasına bağlı olduğu bileşiklere *fenoller* denir. (Fenoller, Bölüm 21'de ayrıntılı olarak incelenecektir.)



Eterler, oksijen atomuna iki karbon atomunun bağlı olması nedeniyle alkollerden farklıdır. Hidrokarbon grupları alkil, alkenil, vinil, alkinil veya aril olabilir. Aşağıda çeşitli örnekler verilmiştir.

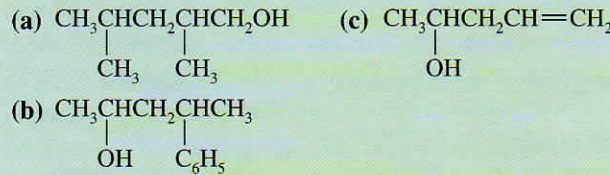


11.1A Alkollerin Adlandırılması

Alkollerin IUPAC sistemine göre adlandırılmasını Albölüm 4.3F'de incelemiştik. Bir tekrar olarak aşağıdaki örnekleri ele alacağız.

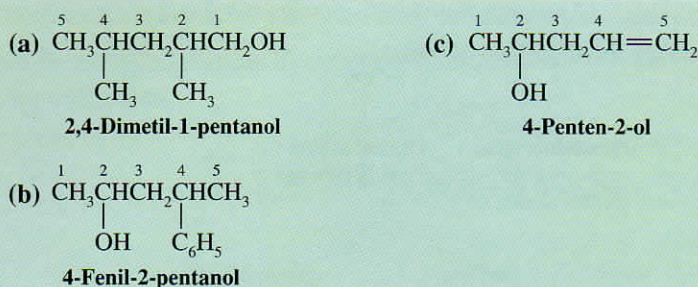
► Örnek Problem

Aşağıdaki alkollerin IUPAC adlarını yazınız.



Cevap:

Hidroksil grubunun bağlı bulunduğu en uzun zincir bize temel adı verir. Son ek -ol dür. Sonra en uzun zinciri, hidroksil grubunu taşıyan karbona mümkün olan en küçük numara verilecek yönde bir uçtan başlayarak numaralarız. Buna göre adlar:



Adlandırmada, hangi fonksiyonel grubun son ek olacağına karar verirken, hidroksil grubunun ikili bağ ve üçlü bağdan öncelikli olduğu göz önüne alınır [(c) örneğine bakınız].

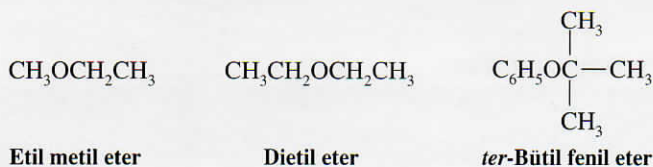
Fonksiyonel gruba dayanmayan yaygın adlandırmada (Alt bölüm 2.7) alkoller; metil alkol, etil alkol v.b. gibi alkil alkoller olarak adlandırılırlar.

“İzopropanol” ve “*ter*-bütanol” gibi adların kullanılmasındaki yanlışlık nedir?

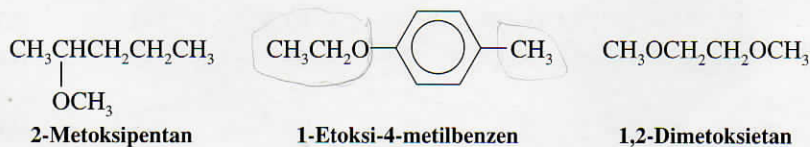
◀ Problem 11.1

11.1B Eterlerin Adlandırılması

Basit eterler, çoğu kez yaygın adlarıyla verilirler. Basit bir yol, oksijen atomuna bağlı her iki grubun adının (alfabetik sırada) sonuna *eter* kelimesi eklemektir.



Ancak karmaşık eterlerle birden fazla eter bağı içeren bileşiklerin adlandırılmasında IUPAC adlarının kullanılması gerekir. Bu IUPAC adlandırmasında, eterler alkoksialkanlar, alkoksialkenler ve alkoksiarenler olarak adlandırılırlar. RO— grubu, bir *alkoksi* grubudur.



Halkalı eterler, değişik yollardan adlandırılabilirler. Basit bir yol, **yerine geçme adlandırmasının** kullanılmasıdır. Bu durumda, halkalı eter, hidrokarbon halka sistemi olarak göz önüne alınır ve oksijen atomunun bir CH₂ grubu yerine geçtiğini belirtmek için **oksa-** ön takısı kullanılır. Bir diğer sistemdeyse, üç üyeli halkalı eter **oksiran**, dört üyeli halkalı eter de **oksetan** olarak adlandırılır. Bazı basit halkalı eterler de yaygın adlarıyla

la belirtilir; aşağıdaki örneklerde yaygın adlar parantez içinde belirtilmiştir. Tetrahidrofuran (THF) ve 1,4-dioksan yararlı çözücülerdir.



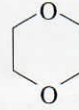
Oksasiklopropan
veya oksiran
(etilen oksit)



Oksasiklobütan
veya oksetan



Oksasiklopentan
(tetrahidrofuran)



1,4-Dioksasikloheksan
(1,4-dioksan)



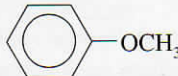
Problem 11.2 ➤ Molekül formülleri (a) C_3H_8O ve (b) $C_4H_{10}O$ olan tüm alkollerin ve eterlerin bağçizgi formüllerini yazınız ve adlandırınız.

11.2 ALKOLLERİN VE ETERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

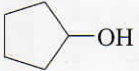

Bazı alkollerin ve eterlerin fiziksel özellikleri Çizelge 11.1 ve 11.2'de verilmiştir.

Eterlerin kaynama noktaları, molekül kütleleri aynı olan hidrokarbonların kaynama noktalarıyla hemen hemen aynıdır. Örneğin, dietil eterin (MK = 74) kaynama noktası $34,6^\circ\text{C}$; pentanıniki ise (MK = 72) 36°C 'dur. Buna karşılık alkollerin kaynama noktaları, aynı molekül kütleli eter ve hidrokarbonların kaynama noktalarından çok daha yüksektir. Bütil alkolün (MK = 74) kaynama noktası $117,7^\circ\text{C}$ 'dur. Bu kaynama noktası farkının nedenini Altbölüm 2.14C'de öğrenmiştik.

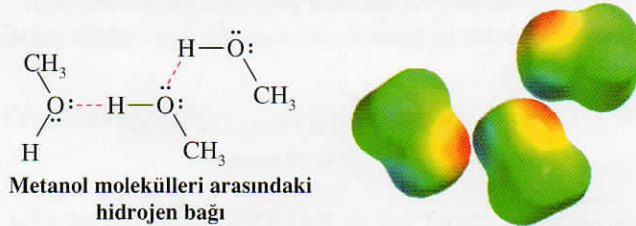
Çizelge 11.1 Eterlerin Fiziksel Özellikleri

Adı	Formülü	en ($^\circ\text{C}$)	kn ($^\circ\text{C}$)	Yoğunluğu d_4^{20} (g mL $^{-1}$)
Dimetil eter	CH_3OCH_3	-138	-24,9	0,661
Etil metil eter	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$		10,8	0,697
Dietil eter	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-116	34,6	0,714
Dipropil eter	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	-122	90,5	0,736
Diizopropil eter	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	- 86	68	0,725
Dibütil eter	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	- 97,9	141	0,769
1,2-Dimetoksietan	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	- 68	83	0,863
Tetrahidrofuran		-108	65,4	0,888
1,4-Dioksan		11	101	1,033
Anizol (metoksibenzen)		- 37,3	158,3	0,994

Çizelge 11.2 Alkollerin Fiziksel Özellikleri

Bileşik	Adı	en (°C)	kn (°C) (1 atm)	Yoğunluğu d_4^{20} (g mL ⁻¹)	Suda çözünürlüğü (g 100 mL ⁻¹ H ₂ O)
Monohidroksi Alkoller					
CH ₃ OH	Metanol	-97	64,7	0,792	∞
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol	-117	78,3	0,789	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Propil alkol	-126	97,2	0,804	∞
CH ₃ CH(OH)CH ₃	İzopropil alkol	-88	82,3	0,786	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Bütil alkol	-90	117,7	0,810	8,3
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ OH	İzobütil alkol	-108	108,0	0,802	10,0
CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	sek-Bütil alkol	-114	99,5	0,808	26,0
(CH ₃) ₃ COH	ter-Bütil alkol	25	82,5	0,789	∞
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	Pentil alkol	-78,5	138,0	0,817	2,4
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	Heksil alkol	-52	156,5	0,819	0,6
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	Heptil alkol	-34	176	0,822	0,2
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	Oktil alkol	-15	195	0,825	0,05
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₂ OH	Nonil alkol	5,5	212	0,827	
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	Desil alkol	6	228	0,829	
CH ₂ =CHCH ₂ OH	Allil alkol	-129	97	0,855	∞
	Siklopentanol	-19	140	0,949	
	Sikloheksanol	24	161,5	0,962	3,6
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	Benzil alkol	-15	205	1,046	4
Diol ve Trioller					
CH ₂ OHCH ₂ OH	Etilen glikol	-12,6	197	1,113	∞
CH ₃ CHOHCH ₂ OH	Propilen glikol	-59	187	1,040	∞
CH ₂ OHCHCH ₂ OH	Trimetilen glikol	-30	215	1,060	∞
CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH	Gliserin	-18	290	1,261	∞

Alkol molekülleri, hidrojen bağı oluşturarak birbirlerine tutunabilirler; buna karşılık, eter ve hidrokarbon molekülleri hidrojen bağı oluşturamazlar.



Buna karşılık eterler, su gibi moleküllerle hidrojen bağı oluşturabilirler. Bu nedenle eterler, aynı molekül kütlesi alkoller gibi suda çözünürler ve bu özellikleriyle hidrokarbonlardan çok farklıdır.

Örneğin, dietil eter ve 1-bütanolün sudaki çözünürlüğü yaklaşık aynı olup oda sıcaklığında 100 mL'de 8 g'dır. Bunun aksine, pentan suda çözünmez.

Metanol, etanol, her iki propil alkol ve *ter*-bütil alkol suyla tamamen karışır (Çizelge 11.2). Geriye kalan bütil alkollerin sudaki çözünürlükleri 100 mL suda 8,3–26,0 g'dır. Alkollerin sudaki çözünürlüğü, molekülün hidrokarbon kısmı uzadıkça giderek azalır. Uzun zincirli alkoller daha çok “alkan’a benzer” ve suya benzerlikleri daha azdır.

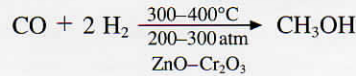
Problem 11.3

➤ 1,2-Propandiol ve 1,3-propandiolün (sırasıyla propilen glikol ve trimetilen glikol, bkz. Çizelge 11.2) kaynama noktaları bütil alkollerin ve hatta molekül kütleleri yaklaşık aynı olan tüm diğer bileşiklerin kaynama noktalarından daha yüksektir. Bu durumu nasıl açıklarsınız?

11.3 ÖNEMLİ ALKOLLER VE ETERLER

11.3A Metanol

Eski yıllarda metanolün çoğu, odunun kuru kuru damıtılması (havasız ortamda odunun yüksek sıcaklıklara ısıtılması) ile elde edilirdi. Bu üretim yönteminden dolayı, metanole “odun alkolü” de denilmektedir. Günümüzde metanolün büyük bir kısmı, karbon monoksitin hidrojenlenmesiyle elde edilmektedir. Bu tepkime, yüksek basınç altında ve 300–400°C sıcaklıkta meydana gelir.

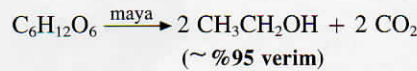


Metanol oldukça zehirlidir. Az miktarda metanolün yutulması körlüğe; fazla miktarı ise ölüme yol açar. Metanol zehirlenmesi, buharlarının solunması ya da cildin uzunca süre metanole maruz kalmasıyla da meydana gelebilir.

11.3B Etanol

Etanol, şekerlerin fermentasyonu ile elde edilir ve tüm alkollü içkilerin alkolüdür. Meyve sularındaki şekerlerin fermentasyonu ile etanolün şarap şeklinde sentezi, belki de, organik sentez alanındaki ilk başarımızdır. Çok değişik kaynaklardaki şekerler, alkollü içkilerin üretiminde kullanılır. Bu şekerler çoğunlukla hububattan elde edildiklerinden, etanole hububattan türediği anlamında, “hububat alkolü” de denilmektedir.

Fermentasyon genellikle, suyla şekerlerin karışımına maya ilavesiyle yapılır. Mayanın içerdiği enzimler, uzun bir tepkime dizisi sonunda basit şekeri (C₆H₁₂O₆) etanol ve karbon dioksit dönüştürür.



Fermentasyon sonunda, etanol içeriği %12–15’ten daha yüksek olan içki meydana gelmez; çünkü daha yüksek derişimlerde maya enzimleri etkinliklerini kaybederler. Daha yüksek alkol içerikli içkileri üretmek için sulu çözelti damıtılmalıdır. Brandi, viski ve votka bu şekilde üretilir. Bir alkollü içkinin “alkol derecesi” (“proof”) alkol yüzdesinin (hacimce) iki katıdır. Yüz derecelik viskinin %50’si etanoldür. Değişik damıtık likörlerin tad ve kokuları, alkol ve suyla birlikte damıtılan diğer organik bileşiklerden kaynaklanır.

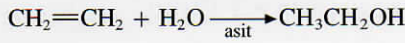


Bir taş fiçıda fermentasyona uğratılan üzümler

Etanol ve su çözeltisinin damıtılmasıyla %95'ten daha derişik etanol elde edilemez. %95 Etanol ve %5 su karışımı, saf etanol (kn 78,3°C) ve saf sudan (kn 100°C) daha düşük sıcaklıkta kaynar (78,15°C). Bu tür bir karışım, bir **azeotrop** örneğidir. (Azeotropların kaynama noktaları, her iki saf bileşğin kaynama noktasından da daha yüksek olabilir.) Saf etanol, %95'lik etanol su karışımına benzenin ilavesi ve sonra bu çözeltinin damıtılmasıyla elde edilebilir. Benzen, etanol ve suyla %7,5 su içeren başka bir azeotrop oluşturur. Bu azeotrop 64,9°C'da kaynar ve suyun uzaklaşmasını sağlar (bir miktar etanolle birlikte). Daha sonra saf etanol damıtılır. Saf etanole **mutlak etanol** denir.

Etanol oldukça ucuzdur; ancak bu, içki üretiminde kullanıldığında büyük ölçüde vergilendirilmektedir. (ABD'nin çoğu eyaletlerinde, vergi, galon başına 20 doların üzerindedir.) ABD'deki federal yasalar, bilimsel ve endüstriyel amaçlarla kullanılacak etanolün içilemez hale getirilmesi için içine başka maddelerin karıştırılmasını veya "denatüre" edilmesini gerektirir. Metanol de dahil değişik denatüre edici maddeler kullanılır.

Etanol önemli bir endüstriyel kimyasaldır. Endüstriyel amaçlı etanolün büyük çoğunluğu, etenin asit katalizli hidrasyonu ile elde edilir.



Etanol bir *hipnotiktir* (uyku verici). Uyarıcı olduğuna inanılmasına karşın, beynin üst kısmının etkinliğini azaltır. Etanol de zehirlidir; ancak metanole oranla zehirliliği çok daha düşüktür. Farelerde etanolün ölümcül dozu, vücut kütlesi başına 13,7 g kg⁻¹'dir. Günümüzde birçok ülkenin önemli problemlerinden birisi etanolün kötü amaçla uyuturucu olarak kullanılmasıdır.

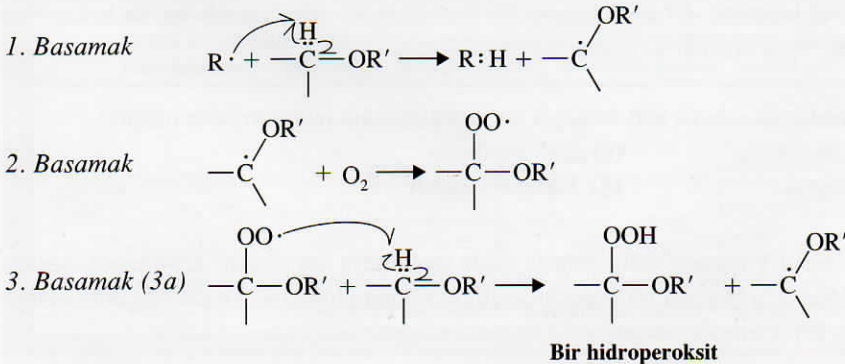
11.3C Etilen Glikol

Etilen glikolün (HOCH₂CH₂OH) molekül kütlesi düşük, kaynama noktası yüksektir ve suyla karışır. Bu özellikleri, etilen glikolü ideal otomobil antifrizi yapmaktadır. Çok miktarda etilen glikol, değişik ticari adlar altında bu amaçla satılır; ancak etilen glikol de zehirlidir.

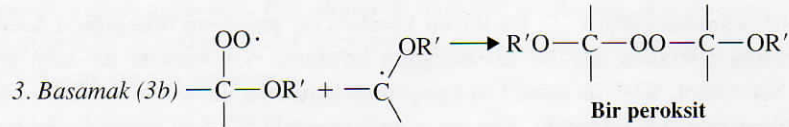
11.3D Dietil Eter

Dietil eter kaynama noktası düşük olan çok yanıcı bir sıvıdır. Laboratuvarlarda dietil eter kullanırken çok dikkatli olmak gerekir; çünkü açık alev veya elektrik düğmesinden çıkabilecek bir kıvılcım, dietil eter hava karışımlarının patlayarak yanmasına yol açar.

Eterlerin çoğu, oksijenle radikalik olarak **otoksidasyon** (bkz. Altbölüm 10-11C) denenilen yavaş bir tepkimeye girerek hidroperoksitleri ve peroksitleri oluşturur.



veya



Uzun süre havayla temas (şişenin üst kısmındaki hava yeterlidir) sonucu oluşan ve biriken hidroperoksitler ve peroksitler tehlikeli patlayıcılardır. Bu bileşikler, eterli çözeltiler hemen hemen kuruluğa kadar damıtıldıklarında herhangi bir uyarı vermeksizin patlarlar. Eterler ekstraksiyon işlemlerinde çok kullanıldıklarından, eterli çözeltiler damıtılmadan önce peroksit varlığı araştırılmalı ve eğer varsa bozunması sağlanmalıdır. (Çalışmadan önce laboratuvar kılavuzlarını inceleyiniz).

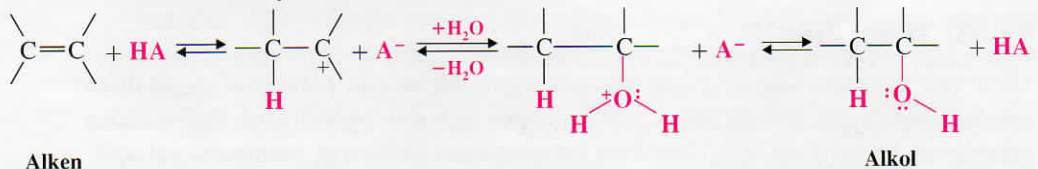
Dietil eter ilk kez 1842'de C.W. Long of Jefferson tarafından Georgia'da cerrahi anestetik olarak kullanılmıştır. Ancak Long bu çalışmayı yayınlamamıştır. Kısa bir süre sonra bu bileşiğin cerrahide kullanımı J. C. Warren tarafından Massachusetts General Hospital'da (Boston) başlatılmıştır.

En gözde modern anestetik halotandır (CF_3CHBrCl). Halotan, dietil eterin aksine yanıcı değildir.

11.4 ALKOLLERİN ALKENLERDEN SENTEZİ

Bir alkol sentez yöntemi olan **alkenlerin** asit- katalizli **hidrasyonunu** daha önce incelemiştik (Altbölüm 8.5). Aşağıda bu yöntemi kısaca özetledikten sonra, iki ek yöntemi daha inceleyeceğiz. Altbölüm 11.5 ve 11.7'de bu iki yöntemi ayrıntılı olarak ele alacağız.

1. **Alkenlerin Asit-Katalizli Hidrasyonu** Altbölüm 8.5'te de incelediğimiz gibi, alkenlere bir asit katalizörün varlığında su katılır. Katılma, **Markovnikov kuralını** izler. Buna göre, etene su katılması hariç, tepkime ikincil ve üçüncül alkoller oluşturur. Tepkime tersinirdir ve bir alkenin hidrasyonuna ilişkin mekanizma, bir alkolün dehidrasyonundakinin tersidir.



Çoğu kez çevrilme olması nedeniyle, **alkenlerin asit-katalizli hidrasyonu, bir laboratuvar yöntemi olarak fazla yararlı ve kullanışlı değildir.** [Hatırlatma: Çevrilme olduğunda, daha az kararlı bir karbokasyon daha kararlı bir karbokatyona (hidrür veya alkanür kaymasıyla) dönüşebilir].

- Problem 11.4** ➤ Aşağıdaki alkenlerin asit-katalizli su katılmasından hangi ürünler oluşur?
- | | |
|------------|---------------------|
| (a) Eten | (c) 2-Metilpropen |
| (b) Propen | (d) 2-Metil-1-büten |

- Problem 11.5** ➤ 3,3-Dimetil-1-bütenin sulu sülfürik asitle tepkimeye sokulması, 3,3-dimetil-2-bütanol eldesi için başarılı bir yöntem değildir; çünkü izomerik bileşik ana ürün olarak oluşur. Bu izomerik bileşik nedir ve nasıl oluşur?

Şimdi diğer iki yöntemi inceleyeceğiz.

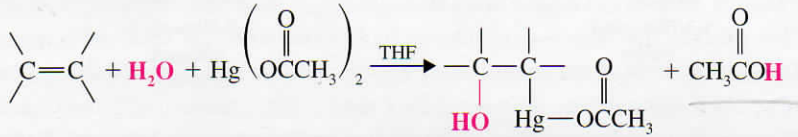
- 2. Oksiciva katılması - Civa ayrılması** Oksiciva katılması - civa ayrılması olarak bilinen tepkime dizisi (Altbölüm 11.5), $-H$ ve $-OH$ 'nin **Markovnikov** katılması nedeniyle, asit katalizli su katılmasını tamamlayan ilave bir yöntemdir; bu tepkime **çevrilme meydana gelmez**.
- 3. Hidroborasyon - Yükseltgeme** Hidroborasyon - yükseltgeme (Altbölüm 11.7) olarak bilinen diğer bir tepkime dizisi daha önceki iki yöntemi tamamlar; çünkü bu yöntem, $-H$ ve $-OH$ 'nin bir alkene anti Markovnikov tarzı katılmasını sağlar. Bu tepkime $-H$ ve $-OH$ 'nin **sin** katılmasıyla sonuçlanır.

11.5 OKSİCİVA KATILMASI - CİVA AYRILMASI TEPKİMESİYLE ALKENLERDEN ALKOLLERİN ELDESİ

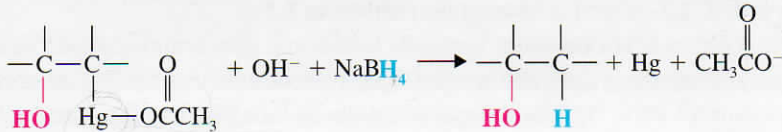
Alkenlerden alkoller elde etmek için kullanılan yararlı bir laboratuvar yöntemi **oksiciva katılması - civa ayrılması** olarak bilinen iki basamaklı bir yöntemdir.

Alkenler, THF ve su karışımı içerisinde civa(II) asetatla tepkimeye sokulduğunda (hidroksialkil)civa bileşiklerini verirler. Bu (hidroksialkil)civa bileşikleri sodyum borhidrürle alkollere indirgenebilir:

1. Basamak: Oksiciva katılması



2. Basamak: Civa ayrılması

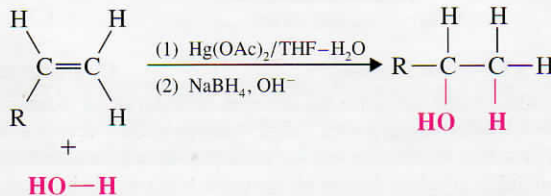


Civa bileşikleri son derece tehlikelidir. Civa ve bileşiklerinin katıldığı bir tepkimeyi uygulamadan önce bu bileşiklerin kullanılışı ve zararsız hale dönüştürülüp atılması konusunda bilgi sahibi olmalısınız.

Birinci basamakta, **oksiciva katılmasında**, su ve civa(II) asetat ikili bağa katılır; ikinci basamakta, **civa ayrılmasındaysa** sodyum borhidrür, asetoksiciva grubunu indirger ve bu grup hidrojenle yer değiştirir. (Asetat grubu, çoğu kez $-\text{OAc}$ olarak kısaltılır.)

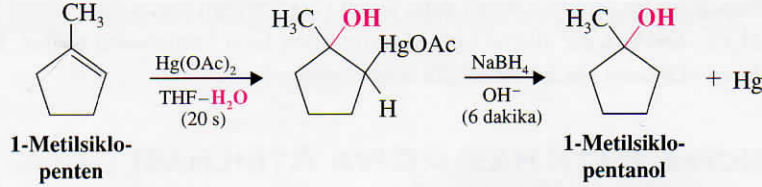
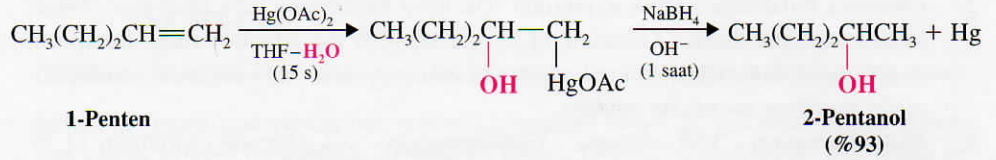
Her iki basamak aynı tepkime kabında uygulanabilir ve her iki tepkime de oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda çok hızlı gerçekleşir. Birinci basamak-oksiciva katılması-genellikle 20 s ile 10 dakika içerisinde tamamlanır. İkinci basamak-civa ayrılması-ise normalde 1 saatten daha kısa sürer. Toplam tepkime sonunda, genellikle %90'ın üzerinde bir verimle alkol oluşur.

Oksiciva katılması-civa ayrılması tepkimesi, büyük ölçüde yer seçicidir. Suyun $-H$ ve $-OH$ 'sinin katılma yönelimleri **Markovnikov kuralıyla uyumludur**. $H-$, daha fazla sayıda hidrojen atomu içeren ikili bağ karbon atomuna bağlanır.



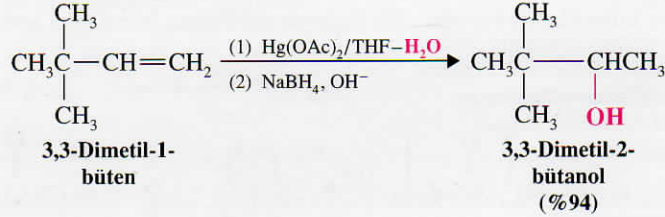
Oksiciva katılması-civa ayrılması tepkimesinin yer seçiciliği

Aşağıda bazı özel örnekler verilmiştir.



Oksiciva katılması - civa ayrılması, hidrür veya alkanür çevrilmesine eğilimli değildir.

Oksiciva katılması-civa ayrılması tepkimesinde karbon iskeletinin çevrilmesi çok nadir meydana gelir. Aşağıda verilen 3,3-dimetil-1-bütenin oksiciva katılması-civa ayrılması tepkimesi bu gerçeği ortaya koyan çarpıcı bir örnektir.



Ürün karışımının gaz kromatografisiyle yapılan analizinde hiç 2,3-dimetil-2-bütanol varlığı belirlenememiştir. Bunun aksine, 3,3-dimetil-1-bütenin asit katalizli hidrasyonunun ana ürünü, 2,3-dimetil-2-bütanolüdür (Altbölüm 8.5).

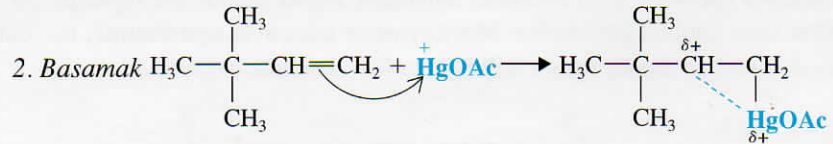
Tepkimenin oksiciva katılması kısmında katılmanın yönelimini gösteren ve aynı zamanda çevrilmenin meydana gelmeyişi açıklayan mekanizma aşağıda gösterilmiştir. Bu mekanizmaya göre, HgOAc^+ daha az sübstitüe ikili bağ karbonuna (yani, daha fazla sayıda hidrojen içeren karbon atomuna) atak yapmaktadır. Mekanizma, bir örnek olarak 3,3-dimetil-1-büten kullanılarak açıklanmıştır:

Tepkime İçin Bir Mekanizma

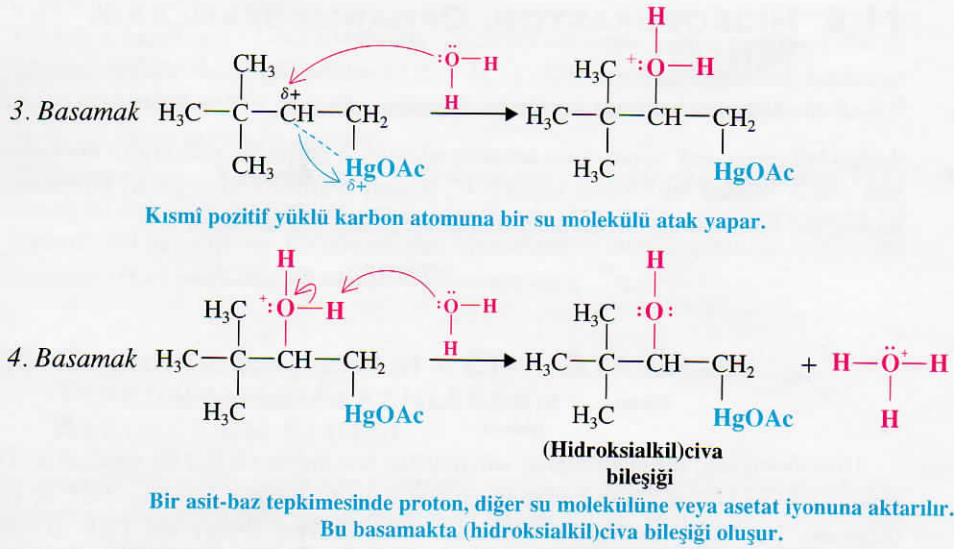
Oksiciva katılması

1. Basamak $\text{Hg}(\text{OAc})_2 \rightleftharpoons \text{HgOAc}^+ + \text{OAc}^-$

Civa(II) asetat ayrışarak, bir HgOAc^+ iyonu ve bir asetat iyonu oluşturur.



Elektrofilik HgOAc^+ iyonu, alkenden bir elektron çifti alarak bir köprülü karbokasyon oluşturur. Bu karbokatyonda pozitif yük, 2° karbon atomu ve civa atomu arasında paylaşılmıştır. Karbon atomu üzerindeki yük, katılmanın Markovnikov yönelimi için yeterli büyüklükte olmasına karşın bir çevrilme için yeterli büyüklükte değildir.



Hesaplamalar, bu tepkimede meydana gelen civa köprülü karbokasyonlarda pozitif yükün büyük ölçüde civa üzerinde toplanmış olduğunu ortaya koymuştur. Pozitif yükün çok az kısmı daha fazla sübstitüe olmuş karbon atomu üzerinde bulunur. Bu yük dağılımı, Markovnikov katılmasını açıklamak için yeterli olmasına rağmen pozitif yük taşıyan karbokasyonlarda meydana gelen hızlı karbon iskeleti çevrilmeleri için küçüktür.

Asetoksiciva grubunun hidrojenle yer değiştirme mekanizması iyi bilinmemektedir. Radikal oluşumu üzerinden yürüyor olabilir.

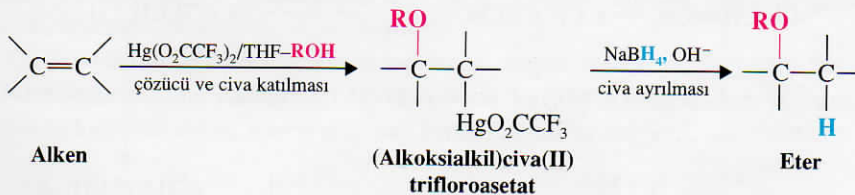
Uygun bir alkenden başlayarak, aşağıdaki alkollerin oksiciva katılması-civa ayrılması tepkimesiyle sentezinin tüm basamaklarını gösteriniz.

- (a) *ter*-Bütilalkol (b) İzopropil alkol (c) 2-Metil-2-bütanol

Problem 11.6

Bir alken; bir alkol (ROH) içeren THF'de civa(II) trifloroasetatla tepkimeye sokulduğunda, bir (alkoksialkil)civa bileşiği meydana gelir. Bu ürün $\text{NaBH}_4/\text{OH}^-$ ile etkileştirildiğinde bir eter oluşur. Toplam süreç *çözücü ve civa katılması* (*solvomerkürasyon*) - *civa ayrılması* (*demerkürasyon*) olarak adlandırılır.

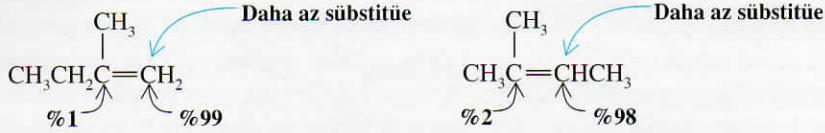
Problem 11.7



- (a) Bu eter sentezinin çözücü ve civa katılması basamağının olası mekanizmasını açıklayınız. (b) Çözücü ve civa katılması - civa ayrılması işlemini, *ter*-bütil metil eter elde etmek için nasıl uygulayacağınızı gösteriniz.

(hidrojen atomu, **daha az** sayıda hidrojen atomu içeren karbon atomuna bağlanır).

Bor atomunun daha az sübstitüe karbon atomuna bağlanma eğilimini gösteren diğer örnekler ve bağlanma yüzdeleri aşağıda gösterilmiştir.

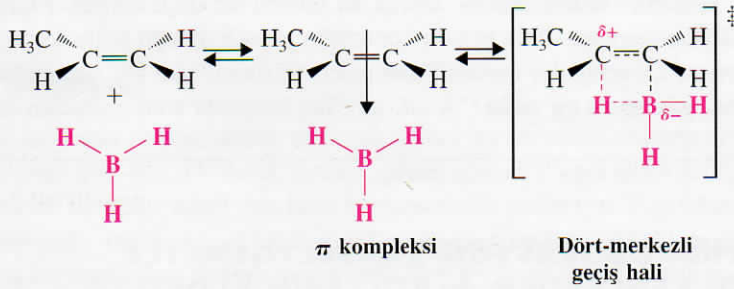


Bor atomunun, bu gözlenen daha az sübstitüe ikili bağ karbon atomuna bağlanması, kısmen **sterik etkenlerin** sonucudur. Bor içeren hacimli grup daha az sübstitüe karbon atomuna daha kolay yaklaşır.

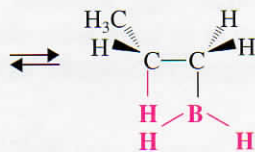
BH₃'ün ikili bağa katılmasına ilişkin önerilmiş bir mekanizma, ikili bağın π elektronlarını BH₃'ün boş p orbitaline vermesiyle başlar (aşağıdaki mekanizmaya bakınız). Bundan sonraki basamakta bu kompleks, bor atomunun, ikili bağın daha az sübstitüe olmuş karbon atomuna ve bir hidrojen atomunun diğer karbon atomuna kısmen bağlı bulunduğu dört merkezli bir geçiş hali üzerinden geçerek katılma ürününe dönüşür. Bu geçiş halinde olduğu gibi, elektronlar ikili bağın daha fazla sübstitüe karbon atomundan bor atomuna doğru kayar. Bu durum, daha fazla sübstitüe karbon atomunu kısmî pozitif yüklü duruma getirir ve bu karbon atomu elektron veren bir alkil grubu taşıdığı için, pozitif yükü daha iyi barındırabilir. Bu nedenle, hem elektronik hem de sterik etkiler katılmanın anti Markovnikov yönelimini destekler.

Tepkime için Bir Mekanizma

Hidroborasyon



Katılma bir başlangıç π kompleksi oluşumuyla gerçekleşir; bu kompleks, bor atomunun daha az sübstitüe karbon atomuna katıldığı dört merkezli geçiş haline dönüşür. Geçiş halindeki kesik çizgili bağlar, kısmen oluşmuş ve kısmen kırılmış bağları göstermektedir.



Geçiş hali, bir alkil borana dönüşür. Alkil boranın diğer B-H bağları, benzer katımlara uğrayabilir ve sonunda trialkilboran meydana gelir.



Hidroborasyonun stereokimyası

11.6B Hidroborasyonun Stereokimyası

Hidroborasyonun geçiş hali, bor atomu ve hidrojen atomunun, ikili bağın aynı tarafından katılmasını gerektirir (daha önce verilen mekanizmayı tekrar inceleyiniz). Bu nedenle katılma, bir **sin** katılmadır.



1-Metilsiklopentenin hidroborasyonunda sin katılmanın sonuçlarını görebiliriz:



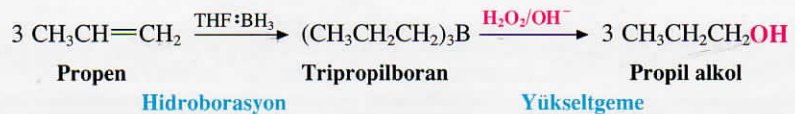
Eş olasılıklı enantiyomer oluşumu, bor hidrürün, 1-metilsiklopentene üst taraftan katılmasının sonucudur.

Problem 11.8 ➤ Uygun bir alkenden başlayarak, (a) tribütilboran (b) triizobütilboran ve (c) tri-*sek*-bütilboran sentezini açıklayınız; (d) 1-Metilsikloheksenin hidroborasyonunun stereokimyasını gösteriniz.

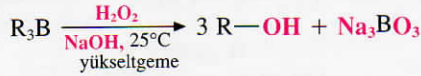
Problem 11.9 ➤ 2-Metil-2-büten gibi sterik engelli bir alken, THF:BH₃ ile etkileştirildiğinde, bir tri-alkilboran yerine bir dialkilboran meydana gelir. Eğer iki mol 2-metil-2-büten 1 mol BH₃'e katılırsa "disiamilboran" olarak da bilinen bir ürün oluşur. Yapısını gösteriniz. Disiamilboran, sterik engelli boranların gerekli olduğu sentezlerde yararlı bir reaktiftir. ("*Di*-sekonder-izo-amil"den gelen "disiamil" adı hiç sistematik olmayan ve kabul görmeyen bir addır. "Amil" adı, beş karbonlu alkil grubunun eski yaygın adıdır.)

11.7 HİDROBORASYON-YÜKSELTGEMEYLE ALKENLERDEN ALKOLLERİN ELDESİ

Suyun kısımlarının ikili bağa katılması, laboratuvarında diboran veya THF:BH₃ kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Suyun katılması doğrudan değil, ardarda iki tepkimeyle meydana gelir. Birincisi boranın ikili bağa katılması, yani **hidroborasyon**; ikincisi, organoboran ara ürününün bir alkol ve borik aside yükseltgenmesi ve hidrolizidir. Bu basamakları, propenin hidroborasyon-yükseltgeme tepkimesiyle gösterebiliriz.



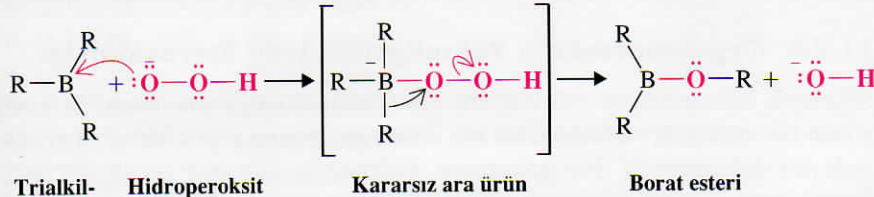
Hidroborasyon basamağında oluşan alkilboranlar genellikle izole edilmezler. Bunlar aynı tepkime kabında, sulu baz içerisindeki hidrojen peroksidin ilavesiyle yükseltgenir ve alkollere hidrolizlenirler.



Yükseltgeme basamağının mekanizması, bir hidroperoksit (HOO-) iyonunun, elektron eksikliği olan bor atomuna katılmasıyla başlar.

Tepkime için Bir Mekanizma

Trialkilboranların Yükseltgenmesi



Bor atomu, hidroperoksit iyonunun-
dan bir elektron çifti alarak kararsız
bir ara ürün oluşturur.

Bir hidroksit iyonu ayrılırken bir alkil grubu, bordan
komşu oksijen atomuna göç eder.

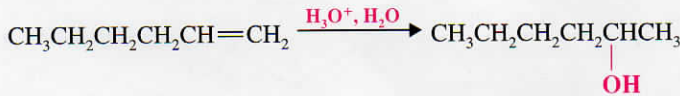
Alkil göçü, alkil grubunun konfigürasyonu korunarak gerçekleşir. Bu iki basamağın tekrarlanması, alkil gruplarının tamamının oksijene bağlanmasına kadar sürer. Bunun sonunda bir ester olan trialkil borat, $B(OR)_3$ oluşur. Bu ester, daha sonra bazik hidrolize uğrayarak, üç molekül alkol ve bir borat iyonu oluşturur.



Hidroborasyon tepkimeleri yer seçici olduğundan, hidroborasyon-yükseltgeme tepkimesinin net sonucu, **suyun anti Markovnikov katılmasıdır**. Sonuç olarak, *hidroborasyon-yükseltgeme; alkenlerin asit katalizli hidrasyonu ya da oksiciva katılması-civa ayrılması tepkimeleriyle elde edilemeyen alkollerin elde edilmesi için bir yöntem sağlar*. Örneğin, 1- heksenin asit katalizli hidrasyonu (veya oksiciva katılması-civa ayrılması tepkimesi) 2-heksanolü verir.



Hidroborasyon-yükseltgemenin konum kimyası



1-Heksen

2-Heksanol

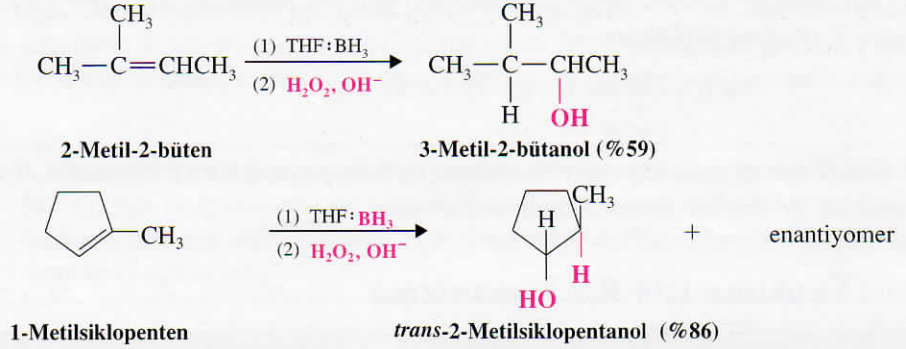
Hidroborasyon-yükseltgemeyle bunun tersi bir ürün, 1-heksanol elde edilir.



1-Heksen

1-Heksanol (%90)

Diğer hidroborasyon-yükseltgeme tepkimelerinin örnekleri aşağıda verilmiştir:



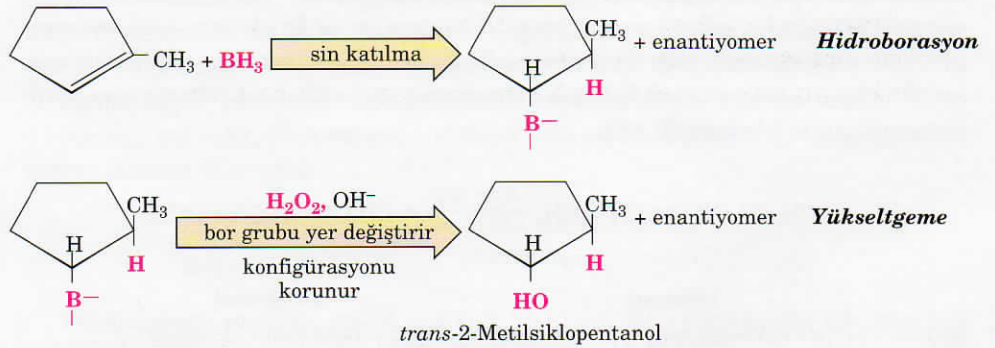
11.7A Organoboranların Yükseltgenmesinin Stereokimyası

Alkollerin hidroborasyon-yükseltgeme sentezinin yükseltgenme basamağı, konfigürasyonun korunmasıyla yürüdüğünden *bor atomunun yerine geçen hidroksil grubu, organoboran bileşiğindeki bor atomunun bulunduğu konuma geçer*. İki basamağın (hidroborasyon ve yükseltgeme) net sonucu, H-ve-OH'nin *sin katılmasıdır*. 1-Metilsiklopentenin hidroborasyon-yükseltgenmesini (Şekil 11.1) incelediğimizde bunu görebiliriz.



Hidroborasyon-yükseltgemenin toplam stereokimyası

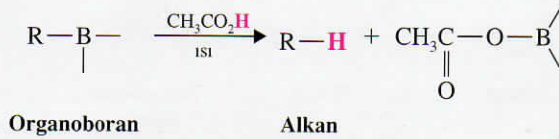
- Problem 11.10** ➤ Uygun bir alkenle başlayarak aşağıdaki alkoller, hidroborasyon-yükseltgeme tepkimesiyle nasıl elde edeceğinizi gösteriniz.
- 1-Pentanol
 - 2-Metil-1-pentanol
 - 3-Metil-2-pentanol
 - 2-Metil-3-pentanol
 - trans-2-Metilsiklobütanol



Şekil 11.1 1-Metilsiklopentenin hidroborasyon-yükseltgeme tepkimesi. İlk basamak, boranın sin katılmasıdır. (Bu gösterimde, bor ve hidrojenin, 1-metil-siklopentenin alt tarafından girişleri gösterilmiştir. Tepkime, eşit hızla üst taraftan da meydana gelerek enantiyomeri oluşturur.) İkinci tepkimede bor atomu, konfigürasyon korunarak hidroksil grubuyla yer değiştirir. Ürün bir trans bileşiktir (trans-2-metilsikloheksanol) ve toplam sonuç, -H ve -OH'nin sin katılmasıdır.

11.7B Organoboraların Protonlanması

Bir organoboranın asetik asitle ısıtılması, karbon-bor bağının aşağıdaki gibi bölünmesine neden olur.



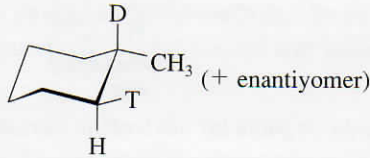
Bu tepkimede de konfigürasyon korunur. Hidrojen, organoborandaki borla, borun *bulunduğu konumda* yer değiştirir. Bundan dolayı tepkimenin stereokimyası, organoboraların yükseltgenmesindeki gibidir ve döteryum ya da trityumun özel bir yoldan sokulması açısından çok yararlı olabilir.

Gerekli herhangi bir alkenden (veya sikloalkenden) başlayarak ve elinizde döteryo-asetik asit ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$) bulunduğunu varsayarak, aşağıdaki döteryumla işaretlenmiş bileşiklerin sentezlerini tasarlayınız.

Problem 11.11

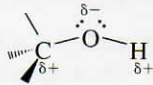
- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{D}$ (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHDCH}_3$ (c)  (+ enantiyomer)

- (d) Yine elinizde THF: BD_3 ve $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{T}$ bulunduğunu varsayarak aşağıdaki bileşik için bir sentez öneriniz.

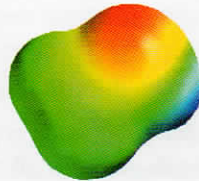


11.8 ALKOLLERİN TEPKİMELERİ

Alkol fonksiyonel grubundaki elektron dağılımının ve bu dağılımın etkinliği nasıl etkilediğinin incelenmesi, alkollerin tepkimelerini anlamamıza yardımcı olacaktır. Bir alkolün oksijen atomu, hem C—O bağını hem de O—H bağını polarlaştırır.



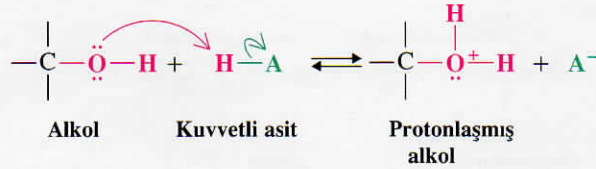
Bir alkol fonksiyonel grubu



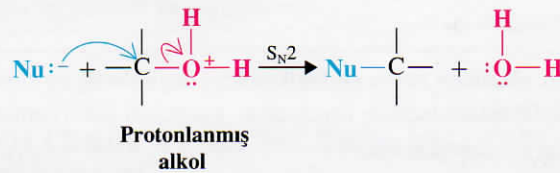
Metanolün bir elektrostatik potansiyel haritası

O—H bağının polarlanması, karbon atomunu kısmen pozitif yapar ve alkollerin neden zayıf asitler olduklarını açıklar (Alt bölüm 11.9). C—O bağının polarlanması ise karbon atomunu kısmen pozitif yapar. Eğer OH^- kuvvetli bir baz ve dolayısıyla zor ayrılan bir grup olmasaydı, bu durum, karbon atomunu nükleofilik ataklara karşı duyarlı yapardı.

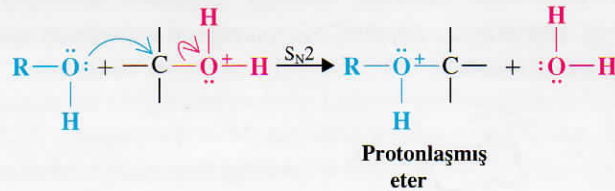
Oksijen atomu üzerindeki elektron çiftleri, oksijeni hem *bazik* ve hem de *nükleofilik* yapar. Kuvvetli asitlerin varlığında alkoller baz olarak etkirler ve aşağıda görüldüğü gibi proton alırlar.



Alkollerin protonlanması, zor ayrılan bir grubu (OH⁻) kolay ayrılabilen bir gruba (H₂O) dönüştürür. Bu durum, karbon atomunu da daha pozitif hale getirir (çünkü —OH₂⁺, —OH'den daha fazla elektron çekicidir) ve bu nedenle, nükleofilik atağa karşı daha duyarlı olur. Şimdi yer değiştirme tepkimeleri mümkün hale gelmiştir (alkolün sınıfına bağlı olarak, S_N2 veya S_N1, Altbölüm 11.13).



Alkoller nükleofil olduklarından, protonlanmış alkollerle de tepkimeye girebilirler. Bu, Altbölüm 11.15'te de inceleyeceğimiz gibi, eterlerin sentezinde önemli bir basamaktır.



Yeterince yüksek sıcaklıklarda ve güçlü bir nükleofilin olmadığı durumlarda protonlanmış alkoller, alkollerin dehidrasyon tepkimelerinde olduğu gibi (Altbölüm 7.7) E1 ve E2 tepkimeleri verebilirler.

Alkoller, PBr₃ ve SOCl₂ ile de tepkimeye girerek alkil bromür ve alkil klorürleri oluştururlar. Altbölüm 11.14'te de görüleceği gibi, bu tepkimeler ortaklaşmamış elektronları olan ve nükleofil olarak davranan alkoller tarafından başlatılır.

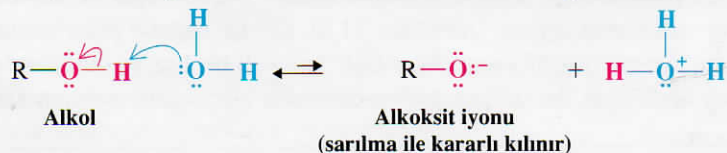
Çizelge 11.3 Bazı Zayıf Asitlerin pK_a Değerleri

Asit	pK _a
CH ₃ OH	15,5
H ₂ O	15,74
CH ₃ CH ₂ OH	15,9
(CH ₃) ₃ COH	18,0

11.9 ALKOLLERİN ASİT OLARAK DAVRANIŞI

Beklenildiği gibi; alkollerin asitliği suyun asitliğiyle karşılaştırılabilir düzeydedir. Metanol sudan (pK_a = 15,7) çok az daha kuvvetli asittir; ancak alkollerin çoğu sudan daha zayıf asittir. Bazı alkollerin pK_a değerleri Çizelge 11.3'te verilmiştir.

ter-Bütıl alkol gibi sterik engelli alkollerin daha düşük asitliği, sarılma etkilerinden ileri gelir. Sterik engelsiz alkollerin olması durumunda, alkol kuvvetli baza proton verdiğinde oluşan alkoksit iyonunun negatif oksijeni su molekülleri tarafından sarılabilir. Bu sarılma, alkoksit iyonunu kararlı kılar ve alkolün asitliğini artırır.



Hatırlatma: Bir asidin konjuge bazını kararlı kılan herhangi bir etken, asitliği artırır.

Alkolün R—grubu hacimli ise, alkoksit iyonunun sarılması engellenir ve alkoksit iyonu etkin bir şekilde kararlı halde tutulamaz. Bu nedenle bu alkol daha zayıf asit olur.

Ancak tüm alkoller, uç alkinlerden çok daha kuvvetli asittir. Alkoller; hidrojen, amonyak ve alkanlardan da çok çok daha kuvvetli asittir (Çizelge 3.1'e bakınız).

Bağıl asitlik



Bir alkolün konjuge bazı bir **alkoksit iyonudur**. Sodyum ve potasyum alkoksitler, alkollerin metalik sodyum veya potasyumla ya da metal hidrürlerle etkileştirilmesiyle elde edilebilirler (Altbölüm 6.16B). Alkollerin çoğu sudan daha zayıf asit olduklarından, alkoksit iyonlarının pek çoğu, hidroksit iyonundan daha kuvvetli bazdır.

Bağıl bazlık



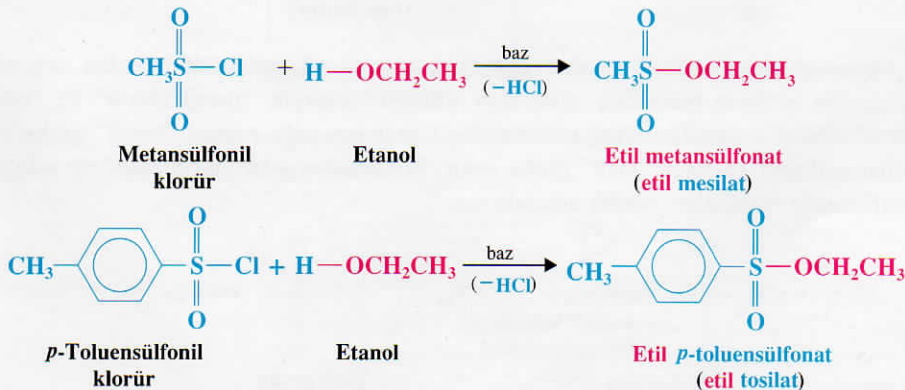
Aşağıda verilen bileşiklerin çözeltilerine etanol katıldığında meydana gelebilecek (eğer olursa) asit-baz tepkimelerinin eşitliklerini yazınız. Her tepkimedeki kuvvetli asit ve kuvvetli bazı işaretleyiniz. (a) Sodyum amit (b) Sodyum etinür ve (c) Sodyum asetat (Çizelge 3.1'i inceleyiniz).

Problem 11.12

Sodyum ve potasyum alkoksitler, çoğu zaman organik sentezlerde baz olarak kullanılırlar (Altbölüm 6.16B). Bir organik tepkime uygulanırken, hidroksit iyonundan daha kuvvetli bir baz gerektiğinde, ancak amit iyonu veya bir alkanın anyonu gibi çok daha kuvvetli bazlar gerekmedikçe, etoksit veya *ter*-bütoksit gibi alkoksitleri kullanırsınız. Eğer bir tepkimede su yerine alkol çözücü olarak kullanılacaksa (çözünürlük nedeniyle), baz olarak alkoksit iyonları kullanılır.

11.10 ALKOLLERİN MESİLATLARA VE TOSİLATLARA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Alkoller sülfonil klorürlerle tepkimeye girerek **sülfonatlar** adı verilen esterleri oluştururlar. Örneğin, etanol metansülfonil klorürle tepkimeye girerek etil metansülfonatı ve *p*-toluensülfonil klorürle, etil *p*-toluensülfonatı oluşturur. Bu tepkimelerde, alkolün C—O bağı değil, O—H bağı kırılır [Alkol kiral ise konfigürasyon değişmesi olmaz (bkz. Altbölüm 11.11)].

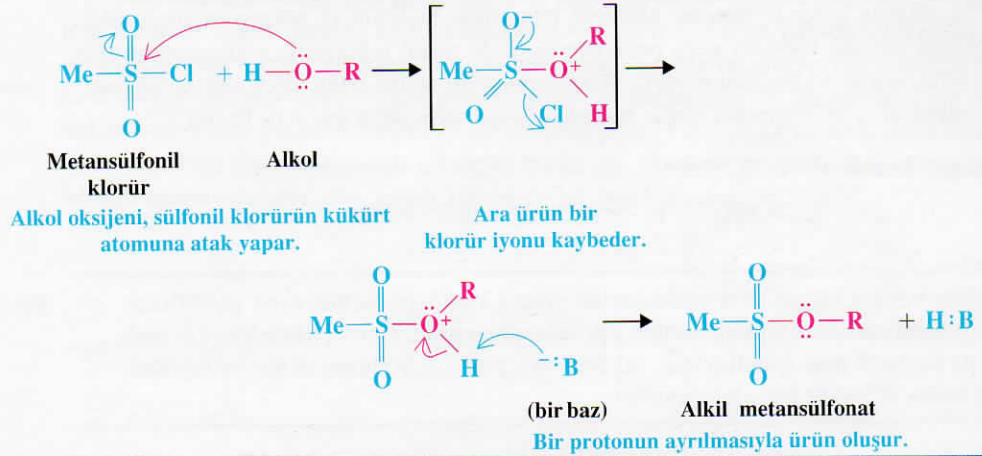


Altbölüm 11.11'de görüleceği gibi, bir sülfonat ester oluşumu, bir alkolün hidroksil grubunu bir ayrılan gruba dönüştürmede yararlıdır.

Tepkimenin izlediği mekanizma (bir örnek olarak metansülfonil klorür kullanıldığında) alkolün C—O bağının kırılmadığı gerçeğini açıklar.

Tepkime İçin Bir Mekanizma

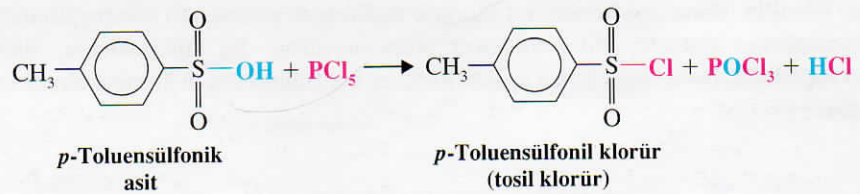
Bir Alkolün Alkil Metansülfonata Dönüşümü



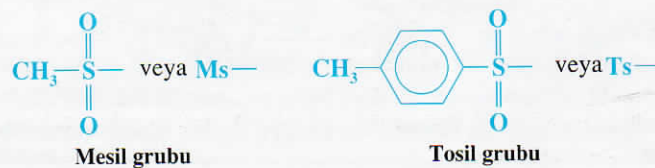
Problem 11.13

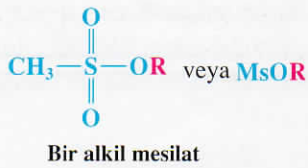
- Bir izotopla işaretlenmiş bir alkol kullanarak, alkil sülfonat oluşumunda alkolün C—O bağının bölünmediğini gösteren bir deney öneriniz.

Sülfonil klorürler, genellikle sülfonik asitlerin fosfor pentaklorürle etkileştirilmesiyle elde edilirler. (Sülfonik asitlerin sentezini 15. Bölümde inceleyeceğiz.)



Metansülfonil klorür ve *p*-toluensülfonil klorür çok sık kullanıldıklarından, organik kimyacılar bunların gerçekten uzun olan adlarını, sırasıyla, “mesil klorür” ve “tosil klorür” olarak kısaltırlar. Yine metansülfonil grubuna çoğu zaman “mesil” grubu ve *p*-toluensülfonil grubuna “tosil” grubu denir. Metansülfonatlar “mesilatlar” ve *p*-toluensülfonatlar “tosilatlar” olarak adlandırılır.



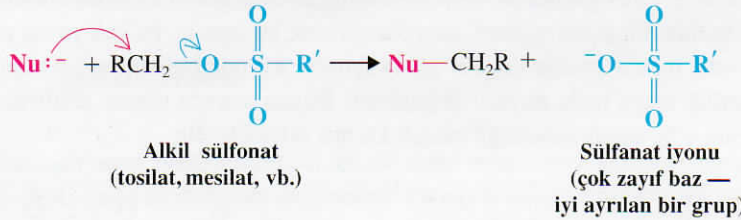


Uygun sülfonik asit ve PCl₅ veya uygun sülfonil klorürlerle başlayarak (a) metil *p*-toluensülfonat (b) izobütil metansülfonat ve (c) *ter*-bütil metansülfonatu nasıl elde edebileceğinizi gösteriniz.

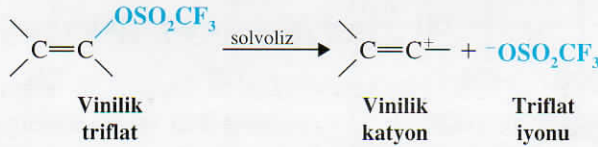
Problem 11.14

11.11 S_N2 TEPKİMELERİNDE MESİLATLAR VE TOSİLATLAR

Sülfonat iyonları çok iyi ayrılan gruplar olduklarından alkil sülfonatlar, nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde substrat olarak çok sık kullanılırlar.



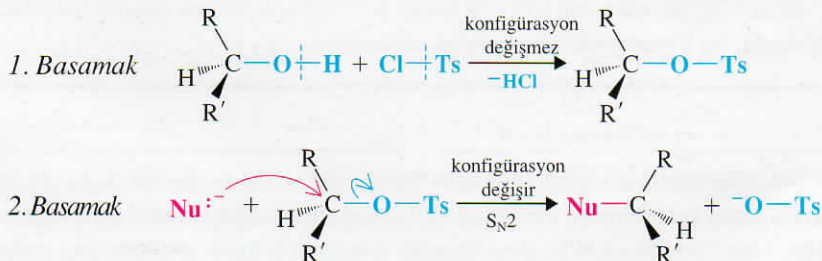
Triflorometansülfonat iyonu (CF₃SO₂O⁻) bilinen ayrılan grupların en iyilerinden birisidir. Alkil triflorometansülfonatlar—*alkil triflatlar* olarak adlandırılırlar—nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde son derece hızlı tepkime verirler. İyi ayrılan grup olan triflatlardan vinilik triflatlar da S_N1 tepkimelerine uğrayarak vinilik katyonları verirler.



Alkil sülfonatlar, alkoollerle nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinin uygulanması için dolaylı bir yöntem sağlarlar. Önce alkol, alkil sülfonata dönüştürülür ve sonra sülfonat, bir nükleofille tepkimeye sokulur. Eğer —OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu bir stereomerkezse, ilk basamak—sülfonat oluşumu—konfigurasyon korunarak gerçekleşir, çünkü stereomerkezle bağlı hiçbir bağ kırılmaz. Yalnız O—H bağı kırılır. İkinci basamak, eğer tepkime S_N2 ise, konfigurasyonun devrilmesiyle gerçekleşir.



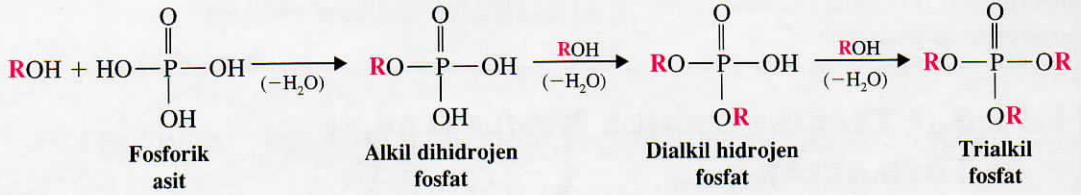
Alkol hidroksil grubunu ayrılan grup haline dönüştürmek için bir yöntem



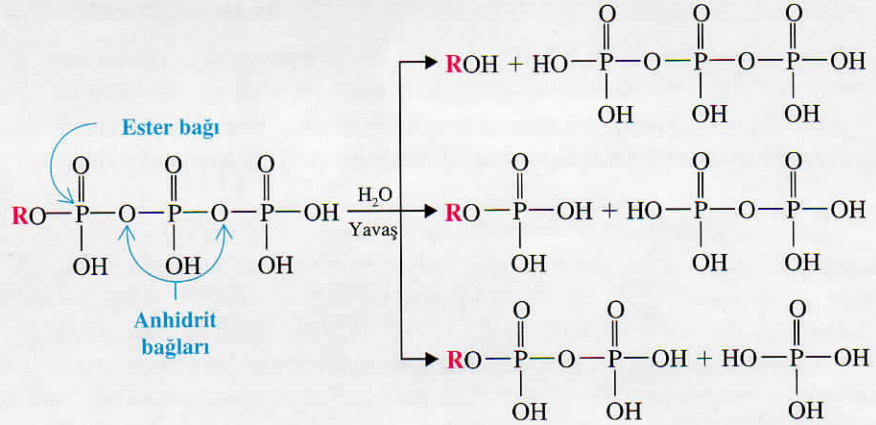
Alkil sülfonatlar (tosilatlar vb.), alkil halojenürlerin verdiği tüm nükleofilik yer değiştirme tepkimelerini verirler.

Alkil Fosfatlar

Alkoller fosforik asitle tepkimeye girerek alkil fosfatları oluştururlar:



Fosforik asit esterleri biyokimyasal tepkimelerde önemlidir. Özellikle önemi olan trifosfat esterleridir. Ester grubunun veya bir alkiltrifosfatın anhidrit bağının hidroliz tepkimesi eksotermik olmasına rağmen, sulu çözeltilerde bu tepkimeler çok yavaş yürürler. pH 7 civarında, bu trifosfatlar negatif yüklü iyonlar halinde bulunurlar ve bundan dolayı, nükleofilik atağa fazla duyarlı değildirler. Bunun sonucu olarak alkiltrifosfatlar, canlı hücrenin sulu ortamında bağıl olarak kararlı bileşiklerdir.



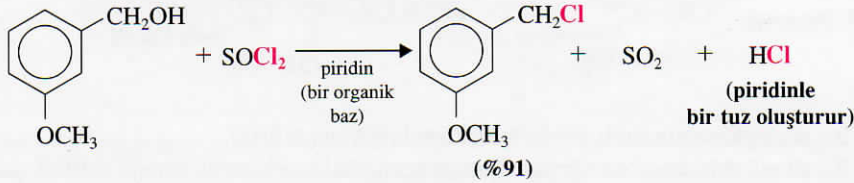
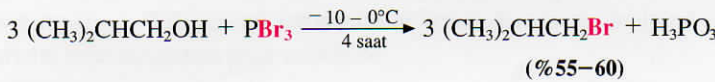
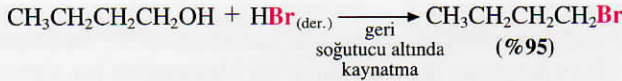
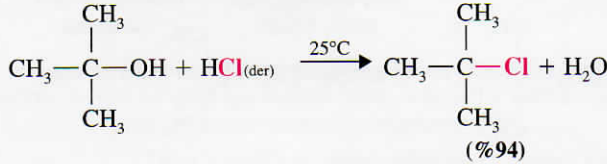
Diğer taraftan enzimler, anhidrit bağlarının bölünmesiyle enerji sağlayan bu trifosfat tepkimelerini katalizleyerek hücrenin diğer kimyasal bağları oluşturmaya yardım ederler. Bölüm 22’de, adenosin trifosfat (veya ATP) olarak bilinen önemli trifosfatı incelediğimizde, bu konuda daha fazla bilgi edineceğiz.

Problem 11.15

- (a) (R)-2-Bütanol bir tosilata dönüştürüldüğünde ve (b) bu tosilat S_N2 yoluyla hidroksit iyonuyla tepkimeye girdiğinde, (c) *cis*-4-metilsikloheksanol tosilata dönüştürülüp, bu tosilat LiCl ile (uygun bir çözücüde) tepkimeye sokularak *trans*-1-kloro-4-metilsikloheksan oluşturulduğunda, oluşan ürünlerin konfigürasyonlarını belirtiniz. Bu basamakların stereokimyasını açıklayınız.

11.12 ALKOLLERİN ALKİL HALOJENÜRLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Alkoller, değişik reaktiflerle tepkimeye girerek, alkil halojenürleri meydana getirirler. En çok kullanılan reaktifler; hidrojen halojenürler (HCl, HBr veya HI), fosfor tribromür (PBr₃) ve tyonil klorürdür (SOCl₂). Bu reaktiflerin kullanımına ilişkin örnekler aşağıda verilmiştir. Bu tepkimelerin hepsinde, alkolün C—O bağı kırılır.



11.13 ALKOLLERİN HİDROJEN HALOJENÜRLERLE TEPKİMELERİNDEN ALKİL HALOJENÜRLERİN ELDE EDİLMESİ

Alkoller bir hidrojen halojenürle tepkimeye girdiklerinde, bir yer değiştirme meydana gelerek bir alkil halojenür ve su oluşur.



Hidrojen halojenürlerin etkinlik sırası HI > HBr > HCl (HF genellikle etkin değil); ve alkollerin etkinlik sırası 3° > 2° > 1° > metil şeklindedir.

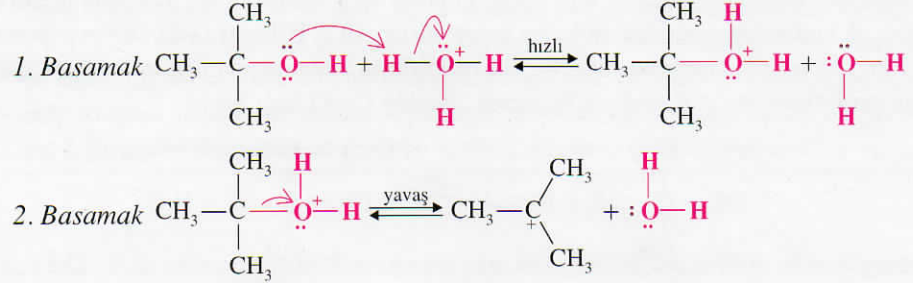
Tepkime *asit-katalizlidir*. Alkoller, kuvvetli asit olan hidrojen halojenürlerle (HCl, HBr ve HI) tepkime verir; fakat asidik olmayan NaCl, NaBr ve NaI ile tepkime vermezler. Birincil ve ikincil alkoller, sodyum halojenür ve sülfürik asit karışımıyla tepkimeye sokulduklarında, alkil klorür ve alkil bromürlere dönüştürülebilirler.



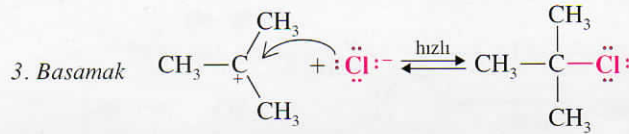
11.13A Alkollerin HX ile Tepkimelerinin Mekanizmaları

İkincil, üçüncül, allilik ve benzilik alkoller belirgin olarak, daha önce Altbölüm 3.13'te incelediğimiz, karbokasyon oluşumunu içeren bir mekanizmayla tepkimeye girerler; biz bunu, *protonlanmış alkolün substrat olarak davrandığı bir S_N1 tepkimesi* olarak tanımlayabiliriz. Bu mekanizma, *ter*-bütil alkol ve hidroklorik asitin tepkimesiyle tekrar açıklanacaktır.

İlk iki basamak, bir alkolün dehidrasyon mekanizmasındaki basamaklarla aynıdır (Alt-bölüm 7.7). Alkol bir proton alır ve sonra protonlanmış alkol ayrılarak bir karbokasyon ve su oluşur.



Alkol dehidrasyonu ile bir alkil halojenürün oluşum mekanizmalarının 3. basamakları farklıdır. Dehidrasyon mekanizmalarında karbokasyon, E1 tepkimesiyle bir proton kaybederek bir alken oluşturur. Bir alkil halojenür oluşumunda ise, karbokasyon bir nükleofille (bir halojenür iyonu) S_N1 tepkimesi verir.



Bu iki tepkimenin farklı yürüyüşünü nasıl açıklayabiliriz?

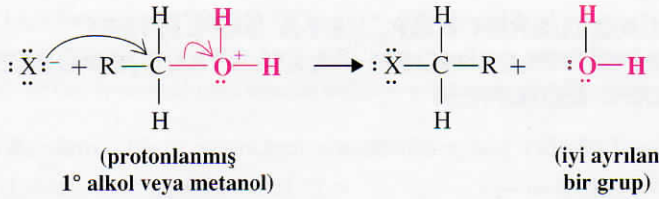
Bir alkolü dehidrasyona uğratacağımızda genellikle tepkimeyi, derişik sülfürik asit içerisinde yaparız. Tepkime karışımındaki nükleofiller yalnız su ve hidrojen sülfat (HSO₄⁻) iyonudur. Bunların her ikisi de güçsüz nükleofildir ve bunlar genellikle düşük derişimlerde. Bu koşullarda, etkinliği yüksek olan karbokasyon, bir proton kaybederek kendisini kararlı hale getirir ve bir alkene dönüşür. Net sonuç bir E1 tepkimesidir.

Bunun tersi olan tepkimede, yani bir alkenin hidrasyonunda (Alt-bölüm 8.5), karbokasyon bir nükleofille, suyla tepkimeye girer. Alken hidrasyonları, su derişiminin yüksek olduğu seyreltik sülfürik asit içinde yapılır. Bazı hallerde karbokasyonlar HSO₄⁻ iyonu veya sülfürik asidin kendisiyle de tepkimeye girebilirler. Bu durumlarda alkil hidrojen sülfat (R—OSO₂OH) oluşur.

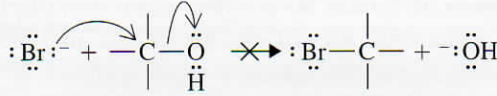
Bir alkolü, bir alkil halojenüre dönüştürürken tepkimeyi hem asit varlığında hem de halojenür iyonları varlığında uyguluyoruz. Halojenür iyonları iyi nükleofillerdir (sudan çok daha güçlü nükleofillerdir) ve halojenür iyonları yüksek derişimde var olduklarından karbokasyonların büyük çoğunluğu halojenür iyonunun bir elektron çiftini alarak, kendilerini kararlı hale dönüştürürler. Genel sonuç, bir S_N1 tepkimesidir.

Bu iki tepkime, dehidrasyon ve alkil halojenür oluşumu, nükleofilik yer değıştirme ve ayrılma (bkz. Alt-bölüm 6.19) tepkimeleri arasındaki yarışa başka bir örnek oluşturur. Bir alkolün bir alkil halojenüre dönüştürülmesi sırasında, çoğu kez tepkimeye bir alken (ayrılmayla oluşan) oluşumunun eşlik ettiğini gözleriz. Karbokasyonların verdiği bu iki tepkimenin serbest aktifleşme enerjileri birbirinden çok farklı değildir. Buna göre, karbokasyonların tamamı nükleofillerle tepkimeye girmez; bazıları proton kaybederek kararlı hale geçerler.

Alkollerin asit katalizli tepkimeyle alkil halojenürlere dönüşümlerinin tamamı, karbokasyon oluşumu üzerinden yürür. Birincil alkoller ve metanol S_N2 olarak bildiğimiz mekanizmayla tepkimeye girerler. Bu tepkimelerde asidin işlevi, protonlanmış alkol oluşturmaktır. Sonra halojenür iyonu bir su molekülü (iyi ayrılan grup) ile yer değıştirir ve bir alkil halojenür oluşturur.



Halojenür iyonları (özellikle iyodür ve bromür iyonu) güçlü nükleofiller olmalarına rağmen alkollerle yer değiştirme tepkimesi verebilecek kadar güçlü değildir. Yani aşağıda gösterilen türde bir tepkime olmaz.

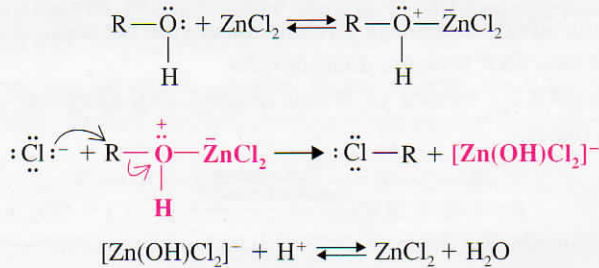


Ayrılan grup çok kuvvetli bir baz olan hidroksit iyonu olduğundan bu tepkime meydana gelmez.

Alkollerin hidrojen halojenürlerle tepkimelerinin neden asit katalizli olduğunu şimdi anlayabiliyoruz. Üçüncül ve ikincil alkollerle tepkimelerde asidin görevi bir karbokasyon oluşumuna yardım etmektir. Metanol ve birincil alkollerle tepkimelerde ise asidin görevi, ayrılan grubu kuvvetli bazik hidroksit grubu yerine zayıf bazik su molekülü olan bir substrata dönüştürmektir.

Beklenildiği gibi alkollerin hidrojen halojenürle, özellikle karbokasyonların oluştuğu, tepkimelerine çevrilmeler eşlik eder.

Klorür iyonu, bromür ya da iyodür iyonundan daha zayıf nükleofil olduğu için birincil ve ikincil alkollerle tepkime vermez. Tepkime ancak karışıma çinko klorür veya benzer bir Lewis asidi ilave edildiğinde gerçekleşir. İyi bir Lewis asidi olan çinko klorür oksijen atomunun ortaklaşmamış elektron çiftiyle birleşerek alkolle bir kompleks oluşturur. Bu durum, tepkime için sudan daha iyi bir ayrılan grup oluşumuna yol açar.

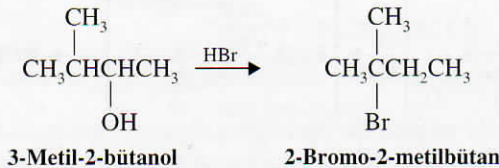


(a) Üçüncül alkollerin HX ile ikincil alkollerden daha hızlı tepkime vermesini nasıl açıklarsınız? (b) Metanolün HX ile bir birincil alkolden daha hızlı tepkime vermesini nasıl açıklarsınız?

◀ **Problem 11.16**

3-Metil-2-bütanol (aşağı tepkimeye bakınız) HBr ile tek ürün olarak 2-bromo-2-metilbütanı verir. Tepkimenin mekanizmasını açıklayınız.

◀ **Problem 11.17**



Tersi olan tepkime, yani bir alkil halojenürün hidroksit iyonuyla tepkimesi de meydana gelir ve bu, bir alkol sentez yöntemidir. Bu tepkimeyi 6. Bölümde incelemiştik.

11.14 ALKOLLERİN PBr_3 VEYA SOCl_2 İLE TEPKİMELERİNDEN ALKİL HALOJENÜRLERİN ELDE EDİLMESİ

Birincil ve ikincil alkoller fosfor tribromürle tepkimeye girdiklerinde alkil bromürleri verirler.



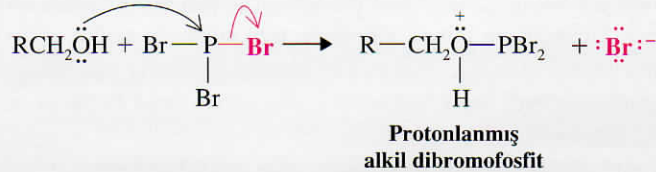
PBr_3 : 1° ve 2° alkil bromürlerin sentezinde kullanılan bir reaktif.



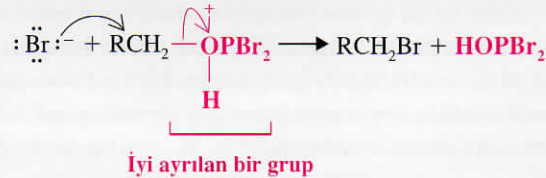
(1° veya 2°)

Bir alkolün HBr ile tepkimesinden farklı olarak, PBr_3 ile tepkimesinde karbokatyon oluşmaz ve genellikle karbon iskeletinde bir çevrilme olmaksızın (özellikle sıcaklık 0°C 'un altında tutulursa) meydana gelir. Bu nedenle, bir alkolün alkil bromüre dönüştürülmesinde, reaktif olarak çoğu kez fosfor tribromür tercih edilir.

Tepkimenin ilk basamağı, alkolün fosfor üzerine nükleofilik etkisiyle oluşan bir yer değiştirme tepkimesini içerir. Bu basamakta protonlanmış alkil dibromofosfit meydana gelir (aşağıdaki tepkimeye bakınız).



Daha sonra bromür iyonu nükleofil olarak etkir ve HOPBr_2 ile yer değiştirir.

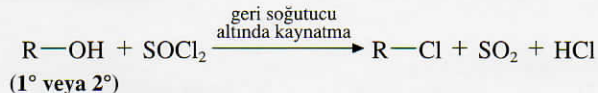


HOPBr_2 , daha fazla alkolle tepkimeye girebilir; buna göre net sonuç 1 mol fosfor tribromürle 3 mol alkolün alkil bromüre dönüşümüdür.

Tiyonil klorür (SOCl_2), birincil ve ikincil alkolleri alkil klorürlere dönüştürür (genellikle çevrilme olmaz).



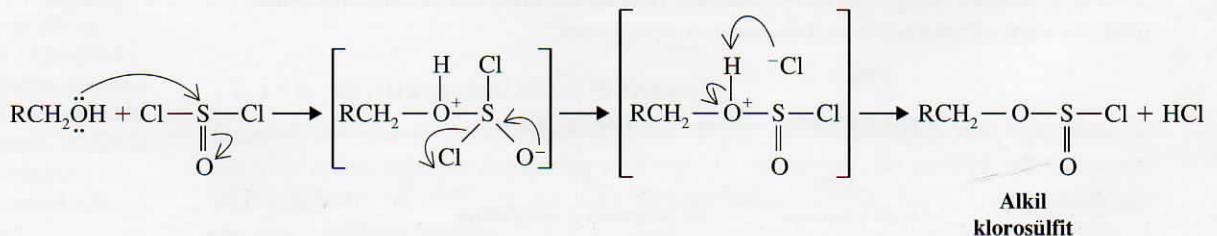
SOCl_2 : 1° ve 2° alkil klorürlerin sentezinde kullanılan bir reaktif.



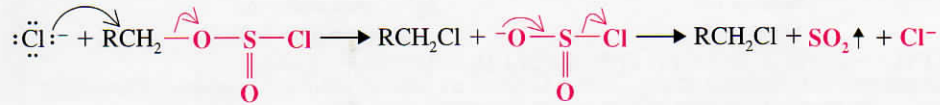
HCl ile tuz oluşturarak tepkimenin iyi yürümesini sağlamak için karışıma çoğu kez bir üçüncül amin ilave edilir.



Tepkime mekanizması, başlangıçta alkil klorosülfite oluşumunu içerir.



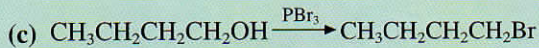
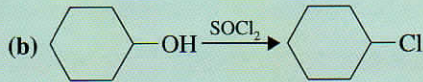
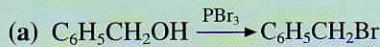
Daha sonra bir klorür iyonu ($R_3N + HCl \longrightarrow R_3NH^+ + Cl^-$ 'den) bir S_N2 yer değiştirme tepkimesiyle çok iyi ayrılan bir grubun ($ClSO_2^-$) yerine geçer; ayrılan grup bozunarak (SO_2 gazı ve Cl^- iyonuna) tepkimenin ürünler yönüne doğru kaymasına yardım eder.



➤ Örnek Problem

Alkollerle başlayarak, aşağıdakilerin her birinin sentezini tasarlayınız. (a) benzil bromür (b) sikloheksil klorür ve (c) bütıl bromür

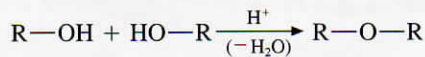
Olası Cevaplar:



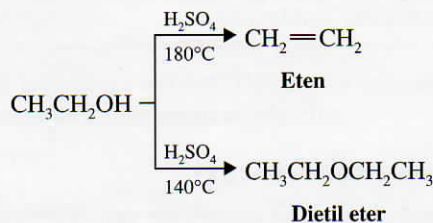
11.15 ETİLERİN SENTEZLERİ

11.15A Alkollerin Moleküller Arası Dehidrasyonuyla Eterlerin Sentezi

Alkoller dehidrasyona uğrayarak alkenleri oluşturabilirler. Bu konuyu Altbölümler 7.7 ve 7.8’de inceledik. Birincil alkoller, dehidrasyonla eterleri de oluşturabilirler.



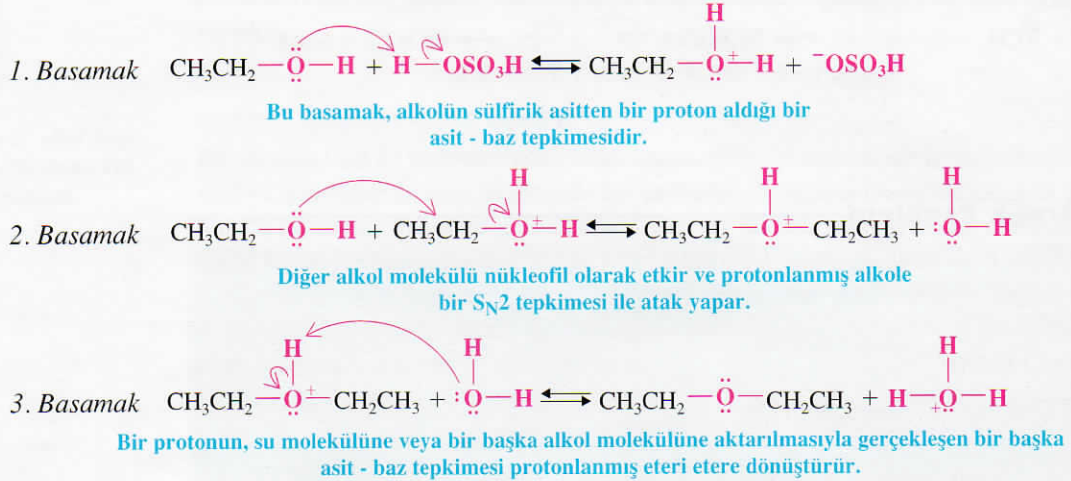
Eter oluşumu amacıyla uygulanan dehidrasyon, genellikle alken oluşumu için uygulanan dehidrasyondan daha düşük sıcaklıklarda yapılır ve oluşan eter damıtılarak, dehidrasyon, eter oluşumu yönüne kaydırılabilir. Ticari dietil eter, etanolün dehidrasyonu ile elde edilir. 140° C'da başlıca ürün dietil eterdir; 180° C'da ise eten ana üründür.



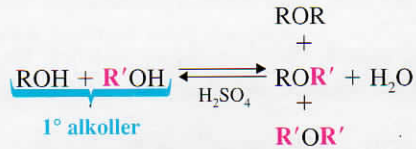
Eter oluşumu S_N2 mekanizmasıyla gerçekleşir; alkolün bir molekülü nükleofil ve protonlanmış bir diğer alkol molekülü de substrat olarak etkir (bkz. Altbölüm 11.8).

Tepkime İçin Bir Mekanizma

Alkollerin Moleküller Arası Dehidrasyonu ile Eter Oluşumu



Bu sentez yöntemi sadece birincil alkoller kullanıldığında yararlıdır. İkincil alkollerin moleküller arası dehidrasyonu ile ikincil alkil grupları içeren eterlerin sentezi girişimi, kolaylıkla alken oluşması nedeniyle genellikle başarılı olmaz. Üçüncül alkil grupları içeren eterlerin elde edilmesi denendiğinde de sadece alkenler meydana gelir. Ayrıca bu yöntem birincil alkollerden simetrik olmayan eterlerin elde edilmesinde de yararlı olmaz; çünkü tepkime sonunda bir ürün karışımı ele geçer.



Problem 11.13

➤ Alkil gruplarından birinin *ter*-bütil, diğerinin bir birincil alkil grubu olduğu simetrik olmayan bir eter bileşiğinin sentezi, bu konuda yukarıda söylediklerimizin dışındadır. Bu sentez, oda sıcaklığında birincil alkol ve H_2SO_4 karışımına *ter*-bütil alkolün ilave edilmesiyle başarılabilir. Bu tepkime için olası bir mekanizma önerinizi ve bunun neden başarılı olduğunu açıklayınız.



Alexander William
 Williamson 1824-1924
 yılları arasında yaşamış
 bir İngiliz kimyacıdır.
 Onun yöntemi, özellikle
 simetrik olmayan
 eterlerin sentezi için
 yararlıdır.

11.15B Williamson Eter Sentezi

Simetrik olmayan eterlerin sentezi için önemli bir yol, **Williamson yöntemi** olarak bilinen bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir. Bu sentez, bir sodyum alkoksitin, bir alkil halojenür, bir alkil sülfonat veya bir alkil sülfatla verdiği bir $\text{S}_{\text{N}}2$ tepkimesini içerir.

Tepkime İçin Bir Mekanizma

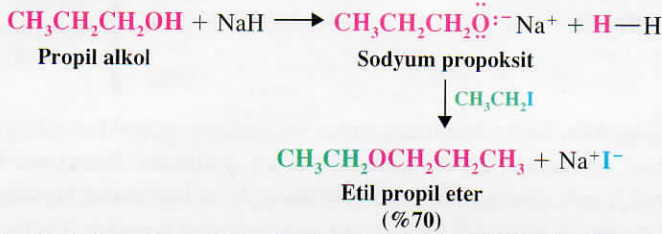
Williamson Eter Sentezi



Alkoksit iyonu substrat ile S_N2 tepkimesi vererek eter oluşturur. Substrat iyi ayrılan bir grup içermelidir. Tipik substartlar alkil halojenürler, alkil sülfonatlar ve dialkil sülfatlar vb. dir.



Aşağıdaki tepkime, Williamson sentezinin tipik bir örneğidir. Sodyum alkoksit bir alkolün NaH ile tepkimesinden elde edilebilir.



S_N2 tepkimelerini sınırlayan kurallar burada da geçerlidir. Alkil halojenür, sülfonat ve sülfat birincil (ya da metil) olduğunda, en iyi sonuçlar elde edilir. Eğer substrat üçüncülse, ayrılma tepkimesi meydana gelir. Düşük sıcaklıklar da yer değiştirmeye olumlu etkir.



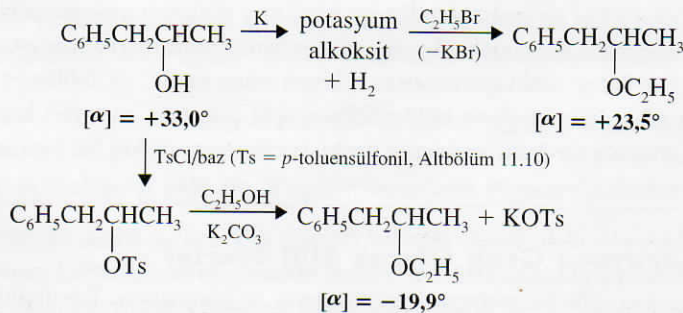
Bir Williamson eter sentezini olumlu etkileyen koşullar

(a) Williamson senteziyle izopropil metil eter elde edilmesine ilişkin iki yöntem tasarlayınız. (b) Bu yöntemlerden birisi çok daha yüksek verimle eter elde edilmesini sağlar. Bunlardan hangisinin daha iyi yöntem olduğunu belirtiniz ve nedenini açıklayınız.

Problem 11.19

2-Etoksi-1-fenilpropanın aşağıda gösterilen iki ayrı sentezi, optik çevirmeleri zıt olan ürünler verir.

Problem 11.20

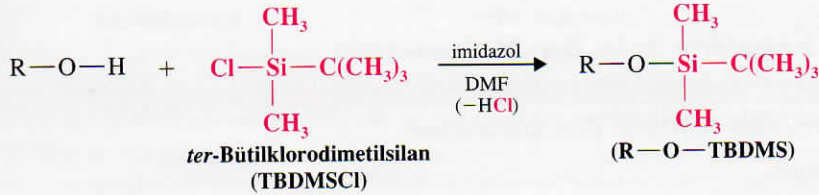


Bu sonucu nasıl açıklarsınız?

TBDMS—O—R]. *ter*-Bütildimetilsilil eter pH 4-12 aralığında kararlıdır. Koruyucu grup olarak alkole TBDMS grubu takılması, imidazol veya piridin gibi bir aromatik amin (bir baz) varlığında bir alkolün *ter*-bütillorodimetilsilanla tepkimesiyle gerçekleştirilebilir.

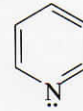
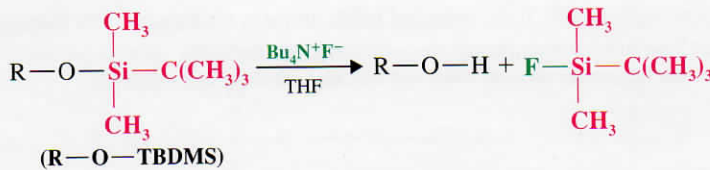


TBDMS eterler



İmidazol

TBDMS grubu, florür iyonu (tetrabütillamonyum florür sıkça kullanılır) ile etkileştirilerek uzaklaştırılabilir.



Piridin

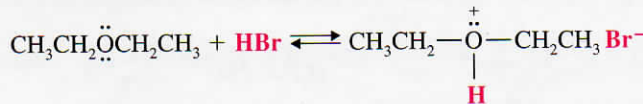
Bir alkolün silil etere dönüştürülmesi alkolü daha uçucu hale getirir. Uçuculuklarının artışı, alkollerin (silil eter olarak) gaz kromatografisiyle analiz edilmelerini çok daha uygun hale getirir. Trimetilsilil eterler çoğu zaman bu amaçla kullanılır. (Ancak, trimetilsilil grubu oldukça kararsız olduğundan, çoğu tepkimelerde koruyucu grup olarak kullanılmaz.)

11.16 ETERLERİN TEPKİMELERİ

Dialkil eterler, asitler dışında çok az reaktifle tepkimeye girerler. Bir dialkil eter molekülünün etkin kısımları sadece alkil gruplarının C—H bağları ve eter bağlarıdır — $\ddot{\text{O}}$ —. Eterler nükleofilik ataklara (neden?) ve bazlara dirençlidir. Eterlerin bu düşük etkinliğiyle birlikte katyonları sarma yeteneği (oksijen atomundaki bir elektron çiftini vererek), eterleri bir çok tepkime için uygun çözücü haline getirir.

Eterler alkanlar gibi halojenlenme tepkimelerine uğrarlar (Bölüm 10); ancak bu tepkimelerin sentetik önemi pek yoktur.

Eter bağının oksijen atomu eterleri bazik yapar. Eterler, proton verici reaktiflerle tepkime vererek **oksonyum tuzlarını** oluştururlar.



Bir oksonyum tuzu

Dialkil eterler çok kuvvetli asitlerle (HI, HBr ve H₂SO₄) ısıtıldıklarında, karbon-oksijen bağının kırıldığı tepkimelere uğrarlar. Örneğin, dietil eter sıcak derişik hibrobromik asitle tepkimeye girerek iki eşdeğer mol etil bromür oluşturur.

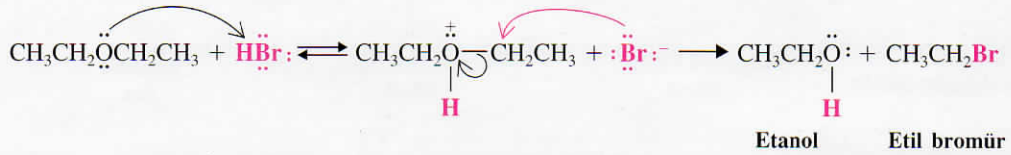


Bu tepkimeye ilişkin mekanizma, bir oksonyum iyonu oluşumuyla başlar. Daha sonra bromür iyonunun nükleofil olarak etkilediği bir S_N2 tepkimesi, etanol ve etil bromürü oluşturur. Aşırı HBr , etanolle ikinci mol etil bromürü verir.

Tepkime İçin Bir Mekanizma

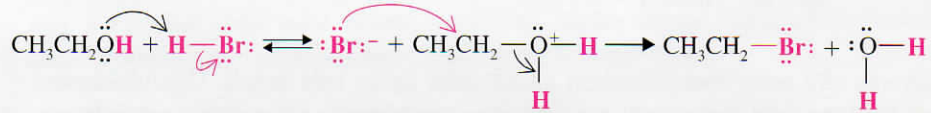
Kuvvetli Asitlerle Eter Bölünmesi

1. Basamak



İkinci basamakta etanol (henüz oluşmuş olan) HBr (ortamda aşırı olarak var) ile tepkimeye girerek ikinci eşdeğer mol etil bromürü oluşturur.

2. Basamak



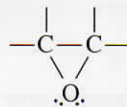
Problem 11.24 ➤ Bir eter, soğuk derişik HI ile etkileştirildiğinde, aşağıdaki gibi bir bölünme olur.



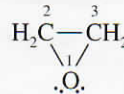
Karışık eterler kullanıldığında, oluşan alkol ve alkil halojenür, alkil gruplarının özelliğine bağlıdır. Aşağıdaki gözlemleri açıklayınız. (a) (R) -2-Metoksibütan tepkimeye girdiğinde, ürünler metil iyodür ve (R) -2-bütanoldür. (b) *ter*-Bütil metil eter tepkimeye girdiğindeyse ürünler metanol ve *ter*-bütil iyodürdür.

11.17 EPOKSİTLER

Epoksitler üç üyeli halkalı eterlerdir. IUPAC adlandırmasında epoksitler **oksiranlar** olarak adlandırılırlar. En basit epoksidin yaygın adı etilen oksittir.



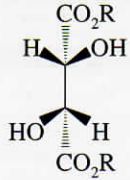
Bir epoksit



IUPAC adı: oksiran
Yaygın adı: etilen oksit

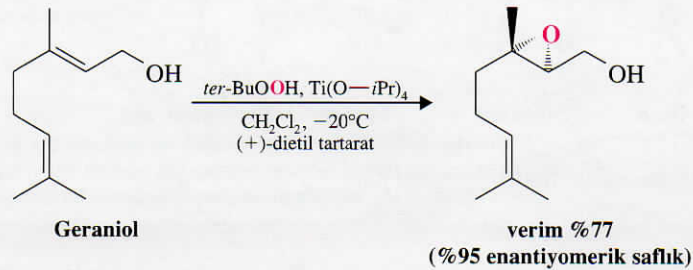
Epoksitlerin sentezinde en fazla kullanılan yöntem, bir alkenin, bir organik **peroksi asit** (bazan basitçe **perasit** de denir) ile tepkimeye sokulmasıdır; bu işleme, **epoksitleme** denir.

Sharpless Asimetrik Epoksitlemesi

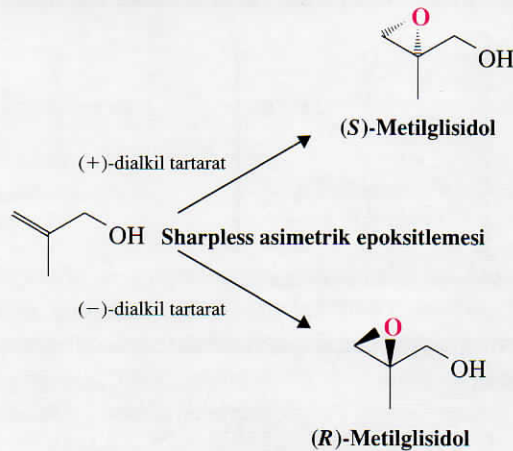


Bir (+)-dialkil tartarat ester

1980'de K. B. Sharpless (o tarihte Massachusetts Teknoloji Enstitüsünde idi; şu an California San Diego Üniversitesi, Scripps Araştırma Enstitüsünde) ve araştırma grubu, o günden beri kiral sentez için en değerli araç haline gelen bir yöntem yayınladı. Sharpless asimetrik epoksitlemesi; allilik alkollerin (Alt bölüm 11.1) çok yüksek bir enantiyoseçicilikle (yani bir rasemik karışımın oluşumu yerine bir enantiyomerin tercih edilmesi) kiral epoksi alkollere dönüşmesini gerçekleştiren bir yöntemdir. Bu yöntemde allilik alkol, *ter*-bütül hidroperoksit, titan(IV) tetraizopropoksit $[\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4]$ ve bir tartarat esterinin belirli bir stereoizomeriyle etkileştirilmektedir. (Tartarat stereoizomeri epoksidin istenen enantiyomerine göre seçilir.) Aşağıda bir örnek verilmiştir.

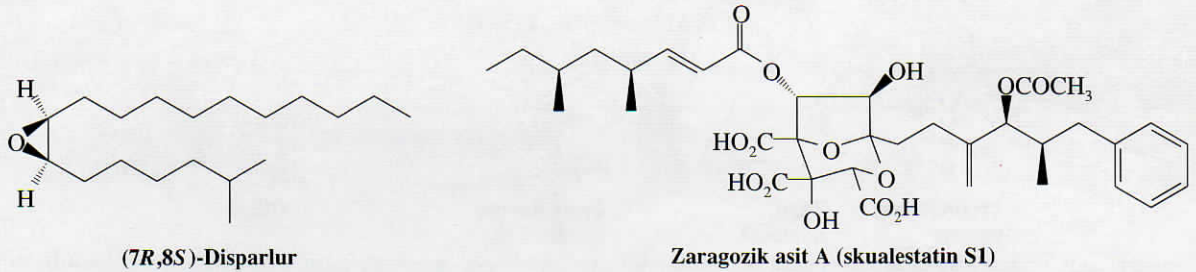
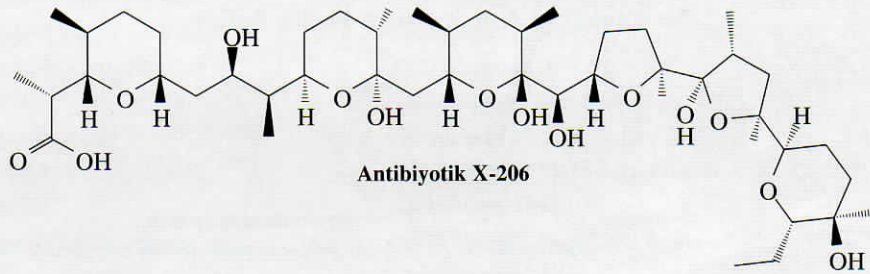


Allilik alkole epoksit oluşturması için aktarılan oksijen *ter*-bütül hidroperoksitten türetilir. Tepkimenin enantiyoseçiciliği ise, ligandlardan birinin enantiyomerik olarak saf tartarat esterinin olduğu, reaktifler arasındaki titan kompleksi tarafından sağlanır. Stereokimyasal kontrol için (+) ya da (-) -tartarat esterinin seçimi, epoksidin hangi enantiyomerinin istendiğine bağlıdır. [(+) ve (-) tartaratlar, diethyl ya da diizopropil esterlerdir]. Tepkimenin stereokimyasal tercihi iyi çalışılmıştır; öyle ki kiral ligant olarak uygun (+) veya (-) tartarat izomerinin seçilmesiyle, kiral epoksidin her iki enantiyomerinin yüksek enantiyomerik saflıkta elde edilmesi mümkündür.

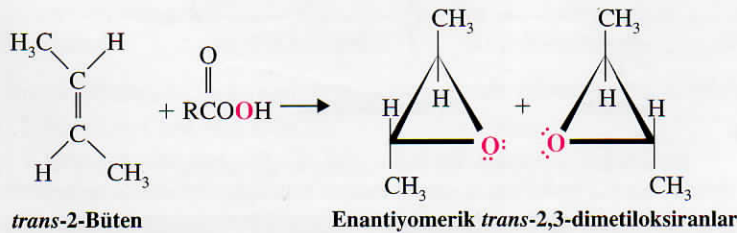
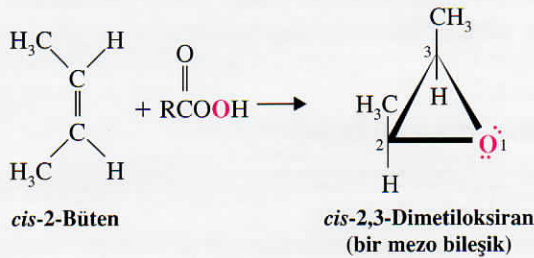


Bu genel yapıya sahip olan bileşikler; bir moleküle, bir epoksit fonksiyonel grubu (etkinliği yüksek elektrofilik kısım), bir alkol fonksiyonel grubu (bir potansiyel nükleofilik kısım) ve enantiyomerik saflığı yüksek en azından bir stereomerkez bağlanmış

olduğu için son derece yararlı ve çok yönlü eştir. Sharpless asimetrik epoksitlemesiyle elde edilen kiral epoksi alkol eşlerin sentetik kullanımı, bir çok önemli bileşiğin enantiyoseçimli sentezinde tekrar tekrar ortaya konulmuştur. E. J. Corey (Harvard), polieteter antibiyotik X-206 sentezi; J. K. Baker, ticari güve feromonu (7*R*,8*S*)-disparlur sentezi; K. C. Nicolaou (Kaliforniya San Diego Üniversitesi, Scripps Araştırma Enstitüsü) zaragozik asit (bu bileşik skualestatin S1 olarak da adlandırılır ve test hayvanlarında skualelen biyosentezini durdurarak kolesterol seviyesini düşürdüğü görülmüştür, 8. Bölümde “Kolesterol Biyosentezinin Kimyası”na bakınız) sentezi bazı örnekleri oluşturmaktadır.



Alkenlerin peroksi asitlerle tepkimesi stereoözü olarak yürür. Örneğin, *cis*-2-büten yalnız *cis*-2,3-dimetiloksiranı; *trans*-2-büten ise yalnız rasemik *trans*-2,3-dimetiloksiranları verir.



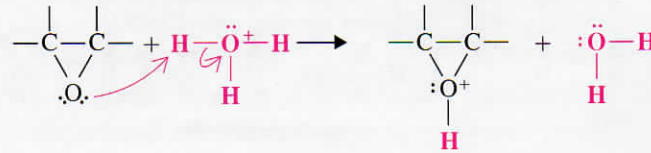
11.18 EPOKSİTLERİN TEPKİMLERİ

Epoksit molekülleri gergin üç üyeli halkaya sahip olduğu için diğer eterlere göre nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde çok daha etkindir.

Asit katalizör, karbon atomuna bağlı grubu daha iyi ayrılan grup haline getirerek (bir alkol), karbon nükleofilik atağa uğradığında epoksit halkasının açılmasına yardımcı olur. Nükleofil, su ya da alkol gibi zayıf bir nükleofil olduğunda, asit katalizör özellikle önem kazanır. Bir epoksidin asit katalizli hidrolizi buna örnektir.

Tepkime İçin Bir Mekanizma

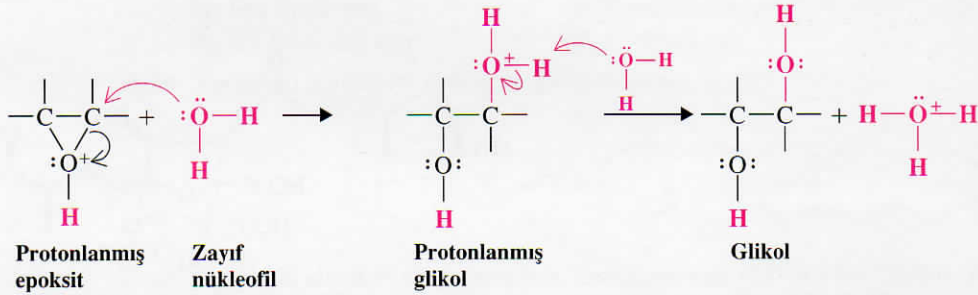
Bir Epoksitin Asit Katalizli Halka Açılması



Epoksit

Protonlanmış epoksit

Asit epoksitle tepkimeye girerek bir protonlanmış epoksit meydana getirir.



Protonlanmış epoksit

Zayıf nükleofil

Protonlanmış glikol

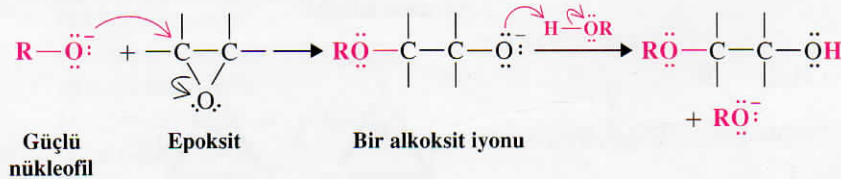
Glikol

Protonlanmış epoksit zayıf nükleofille (su) tepkimeye girerek bir protonlanmış glikol oluşturur; bu da daha sonra su molekülüne bir proton vererek glikol ve hidronyum iyonunu oluşturur.

Epoksitler baz katalizli halka açılmasına da uğrarlar. Bu tür tepkimeler diğer eterlerle olmaz, fakat epoksitlerle mümkündür (halka gerginliği nedeniyle). Epoksit halkasına atak yapan nükleofiller de bir alkoksit iyonu veya bir hidroksit iyonu gibi kuvvetli bazlardır.

Tepkime İçin Bir Mekanizma

Epoksitin Baz Katalizli Halka Açılması



Güçlü nükleofil

Epoksit

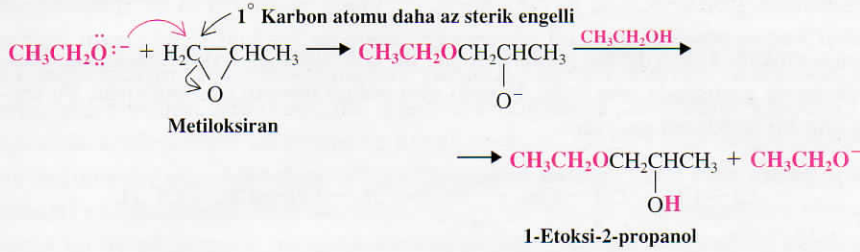
Bir alkoksit iyonu

Bir alkoksit iyonu veya bir hidroksit iyonu gibi güçlü bir nükleofil, doğrudan bir S_N2 tepkimesi ile gergin epoksit halkasının açılmasını sağlayabilir.

Epoksit simetrik değilse, baz katalizli halka açılmasında, alkoksit iyonu *daha az sübstitüe karbon atomuna* atak yapar. Örneğin, metiloksiran, bir alkoksit iyonu ile birincil karbon atomu üzerinden tepkimeye girer.

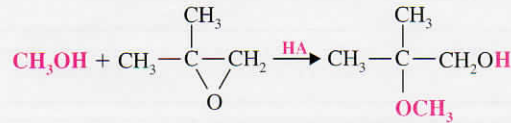


Epoksitlerin açılmasında yer seçicilik

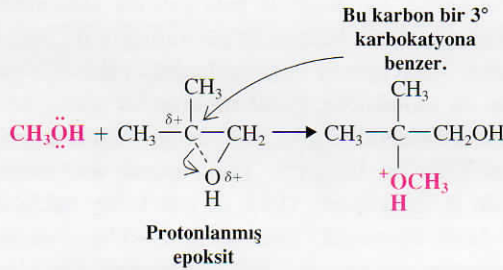


Tepkimenin bu şekilde olması beklenen bir durumdur. Tepkime bir $\text{S}_{\text{N}}2$ tepkimesidir ve daha önce öğrendiğimiz gibi (Altbölüm 6.14A), daha az sterik engelli olmaları nedeniyle, $\text{S}_{\text{N}}2$ tepkimelerinde birincil substratlar daha hızlı tepkimeye girerler.

Simetrik olmayan epoksitlerin **asit katalizli halka açılmasında**, nükleofil başlıca *daha fazla sübstitüe olmuş karbon atomuna* atak yapar. Örneğin,



Nedeni: Protonlanmış epoksitteki bağlanma (aşağıdaki tepkimeye bakınız) simetrik değildir, daha fazla sübstitüe olmuş karbon atomu, dikkate değer bir pozitif yük taşır; tepkime $\text{S}_{\text{N}}1$ benzeridir. Dolayısıyla nükleofil, daha fazla sübstitüe olmuş olan bu karbon atomuna atak yapar.



Daha fazla sübstitüe olmuş karbon atomu, daha kararlı olan üçüncül karbokatyona benzediğinden daha fazla pozitif yük taşır. [Bu tepkimenin (ve açıklanmasının), Altbölüm 8.8'deki simetrik olmayan alkenlerden halohidrinlerin oluşumu için verilen tepkimeye benzediğine dikkat ediniz.]

Aşağıdaki her bir ürün için bir yapı öneriniz.

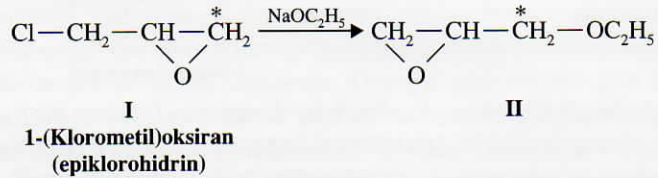
Problem 11.25

- Oksiran $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{HA}}$ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (Metil Sellosoyl olarak bilinen bir endüstriyel çözücü)
- Oksiran $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]{\text{HA}}$ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (Etıl Sellosoyl)
- Oksiran $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KI}}$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{IO}$
- Oksiran $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$
- Oksiran $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{CH}_3}$ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$

Problem 11.26 ➤ 2,2-Dimetiloksiran, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, metanolde sodyum metoksitle etkileştirildi-

ğinde başlıca 1-metoksi-2-metil-2-propanol verir. Bu sonucu nasıl açıklarsınız?

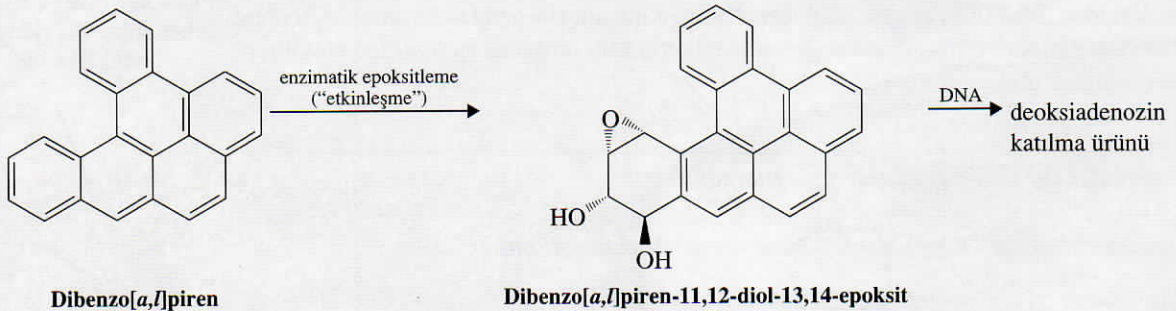
Problem 11.27 ➤ Sodyum etoksit, I'de yıldızla gösterilen ^{14}C ile etiketlenmiş 1-(klorometil)oksiranla tepkimeye girdiğinde, ana ürün, II'deki gibi etiketi taşıyan bir epoksittir. Bu tepkime için bir açıklama getiriniz.



... K imyası

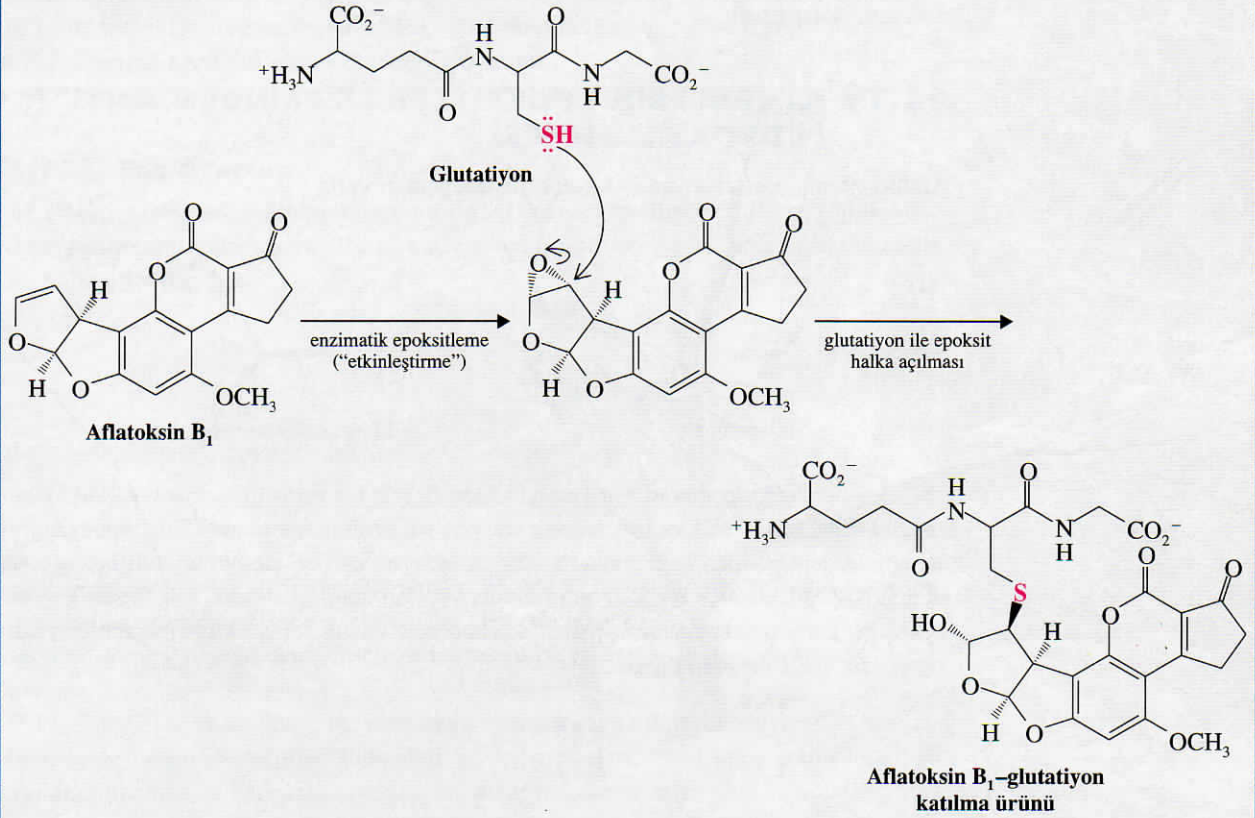
Epoksitler, Karsinojenler ve Biyolojik Yükseltgenme

Çevremizdeki bazı moleküller, bunların vücuttan atılması hazırlığı sırasındaki metabolik işlemlerde “etkinleşerek” karsinojenik hale gelirler. Dibenzo[*a,l*]piren ve aflatoksin B₁, bir fungal metabolit olarak bilinen en karsinojenik iki bileşiktir ve bu tür bir oluşumla meydana gelirler. Karaciğer ve bağırsaklardaki yükseltgenmeyle ilgili işlemlerin yürüyüşü sırasında, bu moleküller, P450 sitokromlar olarak adlandırılan enzimler tarafından epoksitlenir. Beklenildiği gibi, bunların epoksit ürünleri son derece etkin elektrofillerdir ve bu nedenle bu bileşikler kesin olarak karsinojeniktirler. Dibenzo[*a,l*]piren ve aflatoksin B₁ epoksitleri, DNA ile çok kolay nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri verirler. DNA üzerindeki nükleofilik kısımlar epoksit halkasını açarak tepkime verirler ve karsinojenlerle kovalent bağ oluşturarak, DNA'nın alkillenmesine yol açarlar. DNA'nın bu yoldan değişimi, hastalığın başlamasına neden olur.



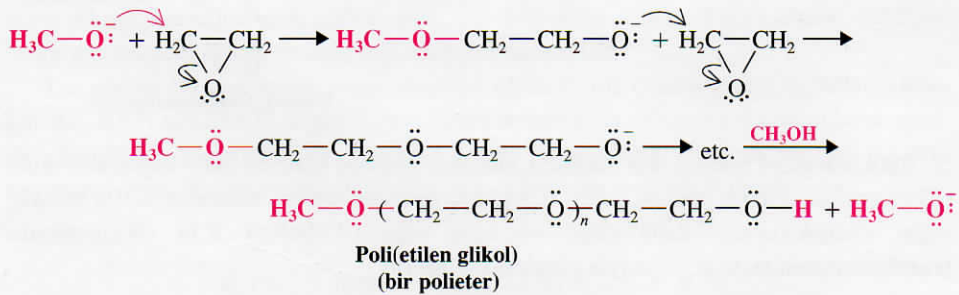
Dibenzo[*a,l*]piren ve aflatoksin B₁ gibi yabancı moleküllerin dışarıya atılmasında normal yol, bunların epoksitlerinin nükleofilik yer değiştirme tepkimelerini de içerir. Bir başka yol ise, glutatyonla nükleofilik yer değiştirme sonucu epoksit halkasının açılmasını içerir. Glutatyon, güçlü nükleofilik sülfidril grubu olan, oldukça polar bir moleküldür.

Sülfidril grubunun epoksitle tepkimesinden sonra, oluşan yeni türev, orijinal epositten büyük ölçüde daha polar olduğundan, sulu ortamlarda gerçekleşen yollarla hemen atılır.



11.18A Polieter Oluşumu

Etilen oksitin sodyum metoksitle (az miktarda metanol varlığında) etkileştirilmesiyle bir **polieter** oluşturulabilir.



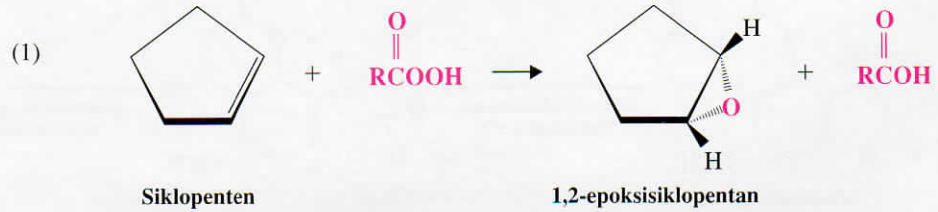
Bu, **anyonik polimerleşmeye** (Özel Konu A) bir örnektir. Polimer zincirleri, zincirin sonundaki alkoksit grubunun metanol tarafından protonlanmasına kadar büyümeye devam eder. Büyüyen zincirin ortalama uzunluğu ve dolayısıyla polimerin ortalama mo-

lekül kütlesi, ortamda bulunan metanol miktarıyla kontrol edilebilir. Polimerin fiziksel özellikleri, ortalama molekül kütlesine bağlıdır.

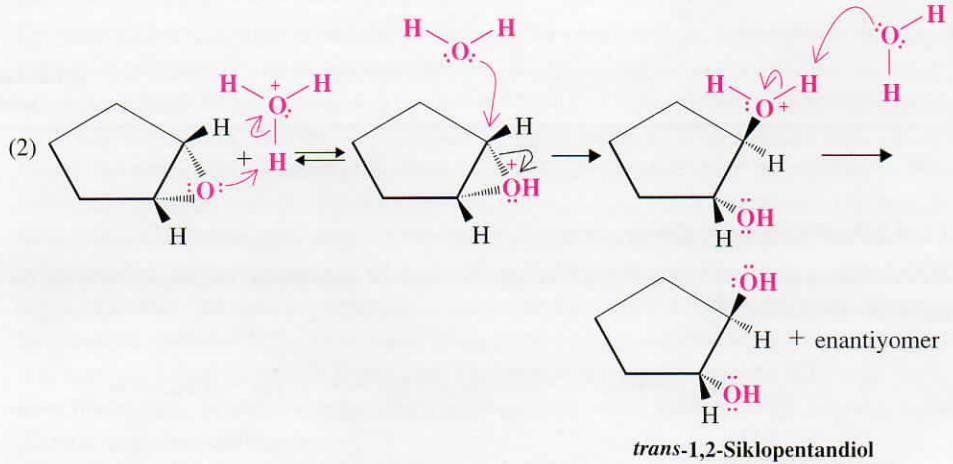
Polieterlerin, su molekülleriyle çok sayıda hidrojen bağı oluşturma yeteneklerinden dolayı, suda çözünürlükleri yüksektir. Karbowaksar olarak pazarlanan bu polimerlerin, gaz kromatografisi kolonlarından kozmetikteki uygulamalarına kadar çok değişik kullanım alanları vardır.

11.19 ALKENLERİN EPOKSİTLER ÜZERİNDEN ANTI HİDROKSİLLENMESİ

Siklopentenin epoksitlemesi 1,2-epoksisiklopentan verir:

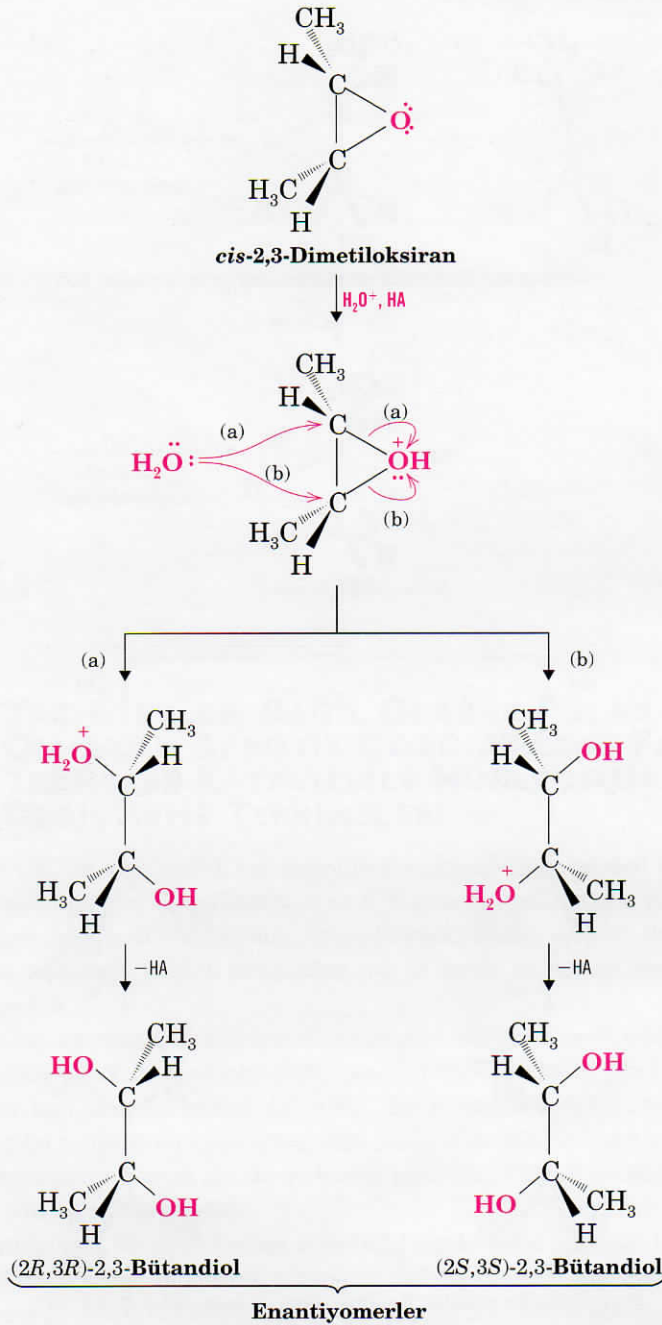


1,2-Epoksisiklopentanın asit katalizli hidroliziyle bir *trans*-diol, *trans*-1,2-siklopentandiol elde edilir. Nükleofilik olarak etkiyen su, protonlanmış epoksitde, epoksit grubuna göre ters yönden atak yapar. Saldırıya uğrayan karbon atomunun konfigürasyonu değişir. Burada sadece bir karbon atomuna yapılan atak gösterdik. Bu simetrik sistemin diğer karbon atomuna da eşit olasılıkla atak olur ve *trans*-1,2-siklopentandiolün enantiyomerik şekli meydana gelir.



Epoksitlemeyi izleyen asit katalizli hidroliz, böylece bize bir ikili bağı **anti hidroksillenmesi** için bir yöntem sağlar (sin hidroksillemenin tersi, Altbölüm 8.10). Bu tekniğin stereokimyası, daha önce verilmiş olan (Altbölüm 8.7) siklopentenin bromlanmasının stereokimyasıyla paralellik gösterir.

Problem 11.13 ➤ *trans*-1,2-Siklopentandiolün enantiyomerik şeklinin nasıl meydana geldiğini gösteren, daha önce verilmiş mekanizmaya benzer, bir mekanizma tasarlayınız.



Şekil 11.2 *cis*-2,3-Dimetiloksiranın asit katalizli hidrolizi (a) yolundan (2*R*,3*R*)-2,3-bütandiolü ve (b) yolundan (2*S*, 3*S*)-2,3-bütandiolü verir (ikna olmanız için model kullanınız).

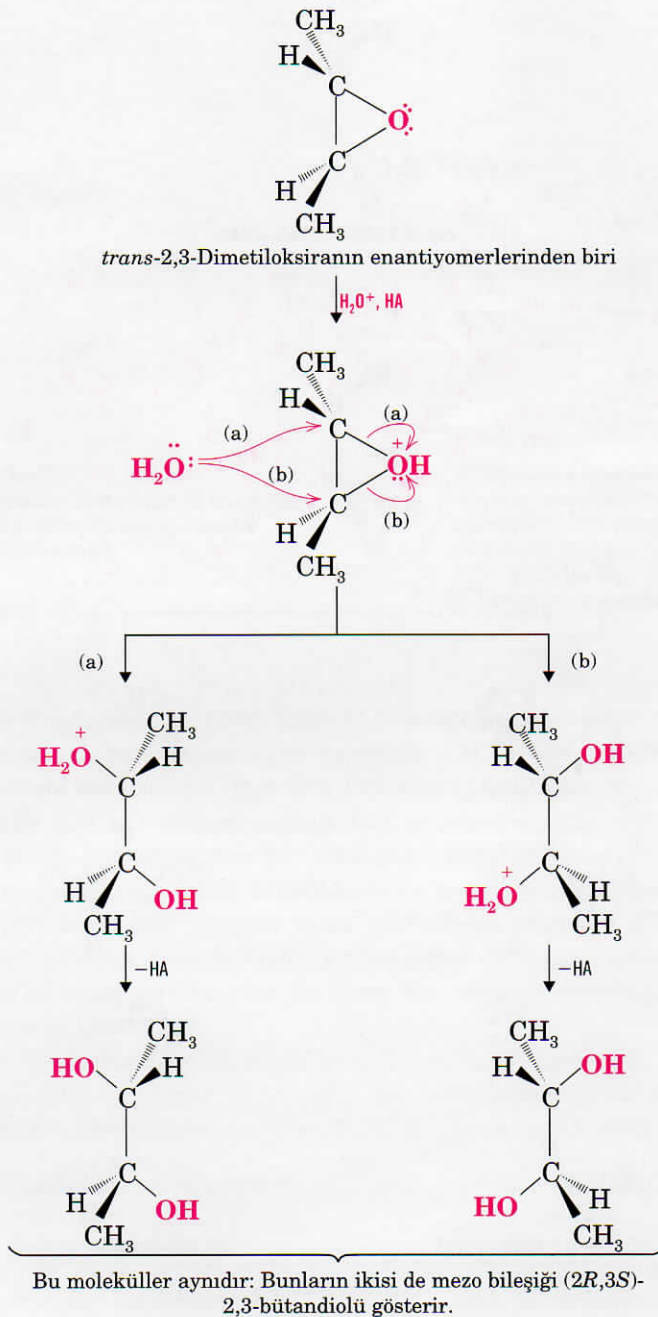
► Örnek Problem

Altbölüm 11.17’de, *cis*-2-bütenin epoksitlemesiyle *cis*-2,3-dimetiloksiranın ve *trans*-2-bütenin epoksitlemesiyle de *trans*-2,3-dimetiloksiranın meydana geldiğini gösterdik. (a) Şimdi bu iki epoksidin asit katalizli hidrolizini göz önüne alarak, her birinden hangi ürün ya da ürünlerin oluşacağını gösteriniz. (b) Bu tepkimeler stereo-özümlü müdür?

Cevap:

Mezo bileşik olan *cis*-dimetiloksiran (Şekil 11.2) hidrolizle (2*R*,3*R*)-2,3-bütandiol ve (2*S*,3*S*)-2,3-bütandiolü verir. Ürünler enantiyomerdirler.

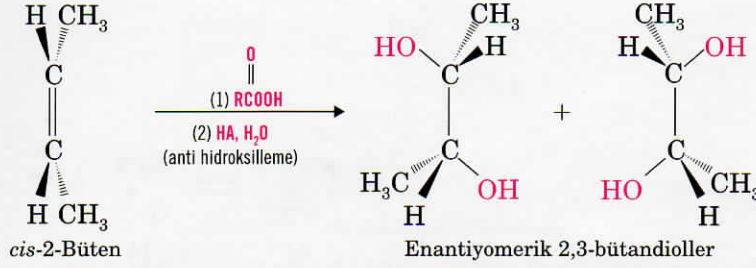
Şekil 11.3 *trans*-2,3-Dimetiloksiranın enantiyomerinden birinin asit katalizli hidrolizi, (a) ya da (b) yolundan mezo bileşiği, (2*R*,3*S*)-2,3-bütandiol, meydana getirir. Diğer enantiyomerin (veya rasemik modifikasyonun) hidrolizi de aynı ürünü verir. (Yukarıda verilen bileşiklere karşılık gelen ürünlerin aynı bileşiği gösterdiğine ikna olmak için model kullanmalısınız.)



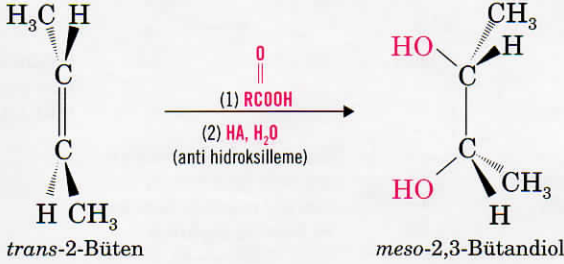
Suyun her iki karbona atağı [Şekil 11.2'deki (a) yolu veya (b) yolu] aynı hızla olacağından, ürün rasemik halde elde edilir.

trans-2,3-Dimetiloksiran enantiyomerlerinin her ikisi asit katalizli hidrolize uğradığında elde edilen tek ürün mezo bileşiği olup (2*R*,3*S*)-2,3-bütandiol'dür. Bir enantiyomerin hidrolizi Şekil 11.3'te gösterilmiştir (ikna olmak için, diğer enantiyomerin hidrolizinde de aynı ürünün oluşacağını gösteren benzer bir diyagram yapabilirsiniz).

Bir alkenin bir diole (glikol) dönüştürüldüğü bu yöntemin her iki basamağı da (epoksiteleme basamağı ve asit katalizli hidroliz) stereoöзgü olduğundan net sonuç, ikili bağın seteroöзgü anti hidroksillenmesidir (Şekil 11.4).



Şekil 11.4 Epoksitlemeyi izleyen asit katalizli hidrolizin genel sonucu, ikili bağın stereoözgü anti hidroksillenmesidir. *cis*-2-Büten, enantiyomerik 2,3-bütandioller; *trans*-2-büten mezo bileşiği meydana getirir.



11.20 TAÇ ETERLER: BAĞIL OLARAK POLAR OLMAYAN APROTİK ÇÖZÜCÜLERDE FAZ-TRANSFER KATALİZİYLE NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME TEPKİMELERİ

Altbölüm 6.14C'de, nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde çözücü etkisini incelerken, S_N2 tepkimelerinin dimetilsülfoksit ve *N,N*-dimetilformamit gibi polar aprotik çözücülerde çok daha hızlı yürüdüğünü ortaya koyduk. Bunun nedeni: **Bu polar aprotik çözücülerde nükleofil, çözücü tarafından çok az sarılır ve bunun sonucu olarak etkinliği yüksektir.**

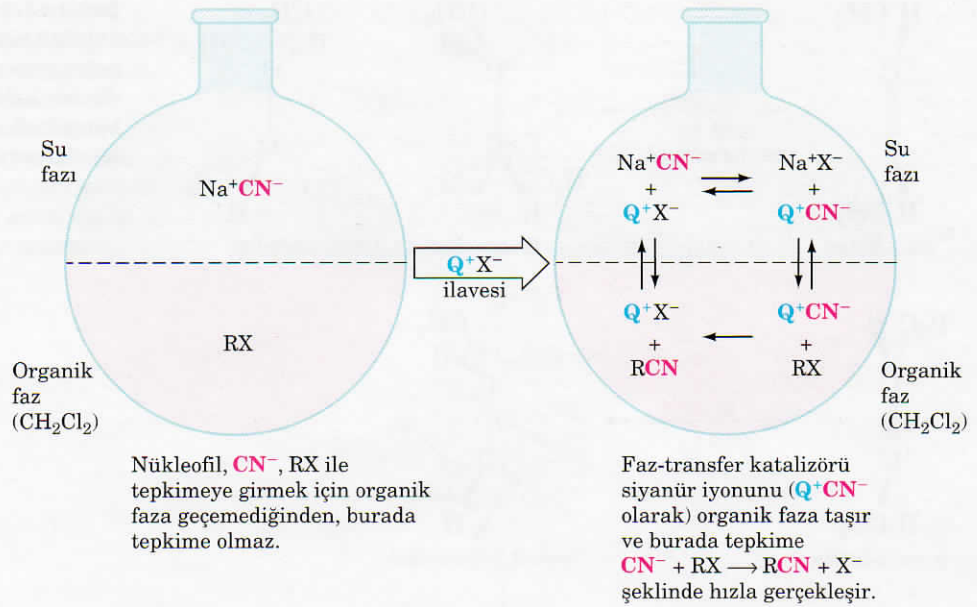
Nükleofilin, bu artan etkinliği ayrı bir avantajdır. Saatlerce ya da günlerce süren tepkimeler, bir kaç dakikada tamamlanabilir. Ancak DMSO ve DMF gibi çözücülerin kullanılması bazı olumsuzlukları da vardır. Bu çözücülerin kaynama noktaları çok yüksektir ve bu nedenle, tepkime sonrasında bunların uzaklaştırılması zordur. Bu çözücülerin saflaştırılması zaman alıcıdır ve bunlar pahalıdır. Yüksek sıcaklıklarda, bazı polar aprotik çözücüler bozunurlar.

Bazı durumlarda, bir hidrokarbon veya bağıl olarak polar olmayan bir klorlu hidrokarbon gibi *polar olmayan* aprotik çözücüler, S_N2 tepkimeleri için ideal çözücü olabilirler. Bunların kaynama noktaları düşüktür, pahalı değildir ve bağıl olarak kararlıdır.

Yakın zamana kadar, iyonik bileşikler çözmemeleri nedeniyle, hidrokarbon ve klorlu hidrokarbon gibi aprotik çözücüler nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde çok seyrek kullanılmışlardır. Bu durum, **faz transfer katalizi** olarak adlandırılan bir işlemin geliştirilmesiyle değişmiştir.

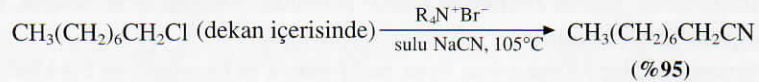
Faz transfer kataliziyle, genellikle birbiriyle karışmayan, sadece temas eden iki faz kullanırız. Bunlar iyonik reaktant içeren su fazı ve organik substratı içeren organik fazdır (benzen, CHCl_3 vb). Normal olarak bu gibi ayrı fazlardaki iki maddenin tepkimesi, reaktiflerin bir araya gelememeleri nedeniyle gerçekleşmez. Bir faz transfer katalizörünün ilavesi, iyonik reaktantı organik faza taşıyarak bu problemi çözer. Tepkime ortamı aprotik olduğundan, S_N2 tepkimesi hızlı yürür.

Şekil 11.5 Sodyum siyanür ve bir alkil halojenür arasındaki S_N2 tepkimesinin faz transfer katalizi.



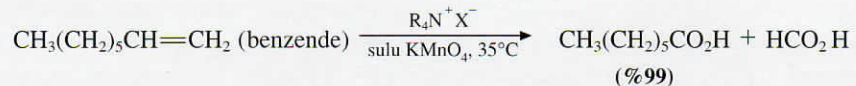
Faz transfer katalizörüne bir örnek Şekil 11.5’de açıklanmıştır. Faz transfer katalizörü (Q^+X^-), genellikle tetrabutilamonyum halojenür, $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+X^-$, gibi bir kuaterner amonyum halojenürdür ($R_4N^+X^-$). Faz transfer katalizörü, nükleofilin (CN^- vb.) bir iyon çifti (Q^+CN^-) şeklinde organik faza taşınmasını sağlar. Bu iyon çiftinin kationu (Q^+), pozitif yüküne rağmen dört alkil grubuyla bir hidrokarbona benzediğinden transferin gerçekleşeceği açıktır. **Lipofilik** olması nedeniyle, polar olmayan bir çevreyi, sulu çevreye tercih eder. Organik fazda iyon çiftinin nükleofili (CN^-), organik substrat RX ile tepkimeye girer. Kation (Q^+) [ve anyon (X^-)] daha sonra çevrimi tamamlamak için su fazına geri dönerler. Bu işlem, tüm nükleofil veya organik substrat tepkimeye girinceye kadar sürer.

Faz transfer katalizli nükleofilik yer değiştirme tepkimesine bir örnek, 1-klorooktanın (dekan içerisinde) ve sodyum siyanürün (suda) tepkimesidir ($105^\circ C$ ’da). Tepkime iki saatten daha kısa bir sürede tamamlanır ve yer değiştirme ürünü verimi %95’tir.



Çok sayıda nükleofilik yer değiştirme tepkimesi benzer yoldan uygulanmaktadır.

Ancak, faz transferi katalizleme tepkimeleri, nükleofilik yer değiştirme tepkimeleriyle sınırlı değildir. Çok sayıda başka tür tepkimeler de faz transfer katalizle uyumludur. Benzende çözünmüş alkenlerin yükseltgenmesi, bir kuaterner amonyum tuzu varlığında potasyum permanganat (suda) kullanılarak yüksek verimle gerçekleştirilebilir.



Potasyum permanganat, kuaterner amonyum tuzlarıyla kimyasal testler amacıyla da benzen taşıyabilir. Oluşan “mor benzen”, doymamış bileşikler için test reaktifi olarak kullanılabilir. $KMnO_4$ ’ün benzendeki çözeltisine doymamış bir bileşik ilave edildiğin-

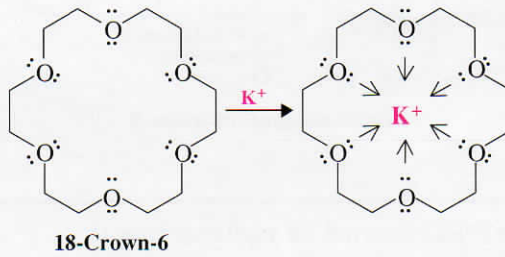
de, mor rengin kaybolması ve MnO_2 oluşumu nedeniyle rengin kahverengine dönmesi, ikili ya da üçlü bağ varlığını gösteren bir pozitif testtir.

Şekil 11.5'te gösterildiği gibi $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{Cl}$ ile siyanür iyonunun faz transfer katalizli tepkimesinin nasıl meydana geldiğini gösteren bir şema düzenleyiniz. Organik fazda hangi iyonun, su fazında hangi iyonunun bulunduğunu ve hangisinin bir fazdan diğerine geçtiğini gösterirken emin olunuz.

Problem 11.29

11.20A Taç Eterler

Taç eterler olarak adlandırılan bileşikler de faz transfer katalizörleridir ve iyonik bileşikleri bir organik faza taşıyabilirler. Taç eterler, 18-crown-6 gibi, etilen glikolün halkalı polimerleridir.

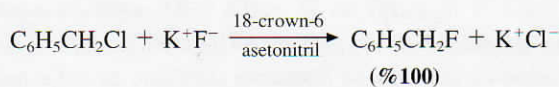
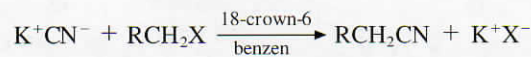


Taç eterler, x-crown-y şeklinde adlandırılır; burada x, halkadaki toplam atom sayısını; y ise oksijen atomları sayısını gösterir. Taç eterlerle taşıyacağı iyon arasındaki ilişkiye, **konukçu-konuk ilişkisi** denir. Taç eter **konukçu** olarak, tutunan iyon da **konuk** olarak davranır.

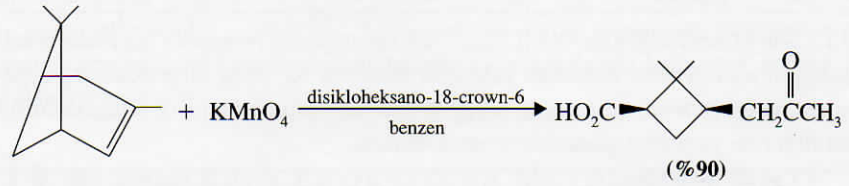
1987 Nobel Kimya Ödülü, taç eterleri ve “yapıya özgü etkileşimleriyle yüksek seçiciliğe sahip” diğer molekülleri bulmaları ve geliştirmeleri, “moleküler teşhis” denilen kavramı anlamamıza katkıları, örneğin, enzimlerin substratlarını nasıl tanıdıkları, hormonların nasıl etki ettikleri, antikorların antijenleri nasıl teşhis ettikleri, sinir iletilicilerin sinyallerini nasıl ilettiklerini ve biyokimyanın diğer bir çok konusunu açıklamaları nedeniyle Charles J. Pedersen (DuPont şirketinden emekli), Donald J. Cram (Kaliforniya Üniversitesinden, Los Angeles, emekli) ve Jean Maria Lehn (Louis Pasteur Üniversitesi, Strasburg, Fransa)’e verildi.

Taç eterler bir metal katyonuyla koordine olduklarında, metal katyonunu, dışı hidrokarbona benzeyen bir türe dönüştürürler. Örneğin, 18-crown-6 potasyum iyonlarıyla etkin şekilde koordine olur; çünkü oyuk çapı uygundur ve altı oksijen atomu elektronlarını merkezdeki iyonla vermek için elverişli durumdadır.

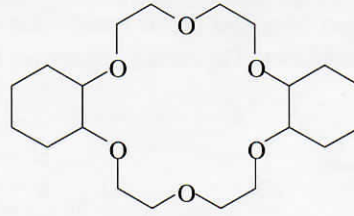
Taç eterler bir çok tuzun polar olmayan çözücülerde çözünmesini sağlarlar. Örneğin, KF, KCN ve $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ gibi tuzlar, katalitik miktarda 18-crown-6 kullanılarak aprotik çözücülere geçirilebilirler. Organik fazda bağlı olarak çözünmeyen bu tuzların anyonları, organik substratla nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verebilirler.



Taç eterler, faz transfer reaktifi olarak başka bir çok tepkimede de kullanılabilirler. Aşağıdaki tepkime, taç eterin yükseltgemedeki kullanımına bir örnektir.



Disikloheksano-18-crown-6'nın yapısı aşağıdadır.

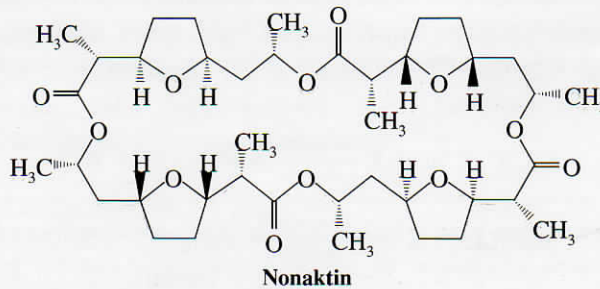


Disikloheksano-18-crown-6

Problem 11.30 ➤ (a) 15-crown-5 ve (b) 12-crown-4'ün yapılarını yazınız.

11.20B Taşıyıcı Antibiyotikler ve Taç Eterler

En fazla dikkat çekenleri *nonaktin* ve *valinomisin* olan ve iyonoforlar (bölümün başındaki resime bakınız) olarak adlandırılan çeşitli antibiyotikler vardır; bunlar, taç eterlere benzer şekilde metal katyonlarını bağlarlar. Normal olarak, hücreler, hücre duvarlarının iç ve dış tarafındaki sodyum ve potasyum iyonları derişimleri arasındaki değişimi korumak zorundadırlar. Potasyum iyonları içe; sodyum iyonları dışa "pompanılır". Hücre zarının iç tarafı hidrokarbona benzer; çünkü bu bölge başlıca lipidlerin (Bölüm 23) hidrokarbon kısımlarından oluşmuştur. Sulu sodyum ve potasyum iyonlarının hücre zarı içerisinde taşınması yavaştır ve bu taşınmada hücrenin enerji harcaması gerekir. Örneğin, nonaktin, potasyum iyonlarıyla sodyum iyonlarından daha kuvvetli koordine olarak bu iyonların derişim değişimini bozar. Potasyum iyonları nonaktinin iç kısmına bağlandığı için, bu konukçu-konuk kompleks, yüzeyde hidrokarbona benzer hale gelir ve hemen hücre zarı, potasyum iyonlarının geçişine izin verir hale gelir ve böylece temel derişim değişimi bozulur.

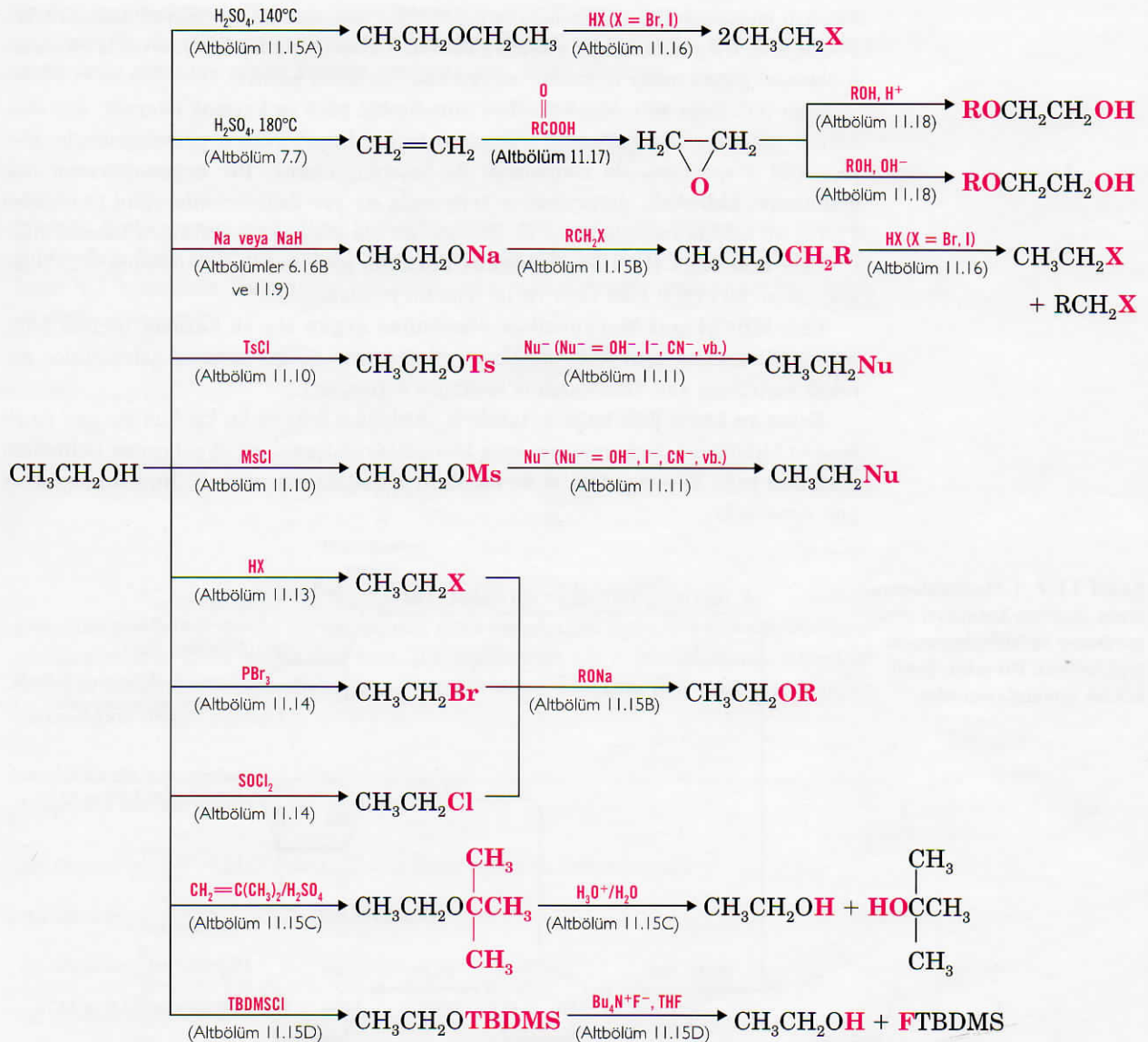


11.21 ALKENLERİN, ALKOLLERİN VE ETERLERİN TEPKİMELERİNİN ÖZETİ

Bu bölümde ve 8. Bölümde, sentez tasarımında son derece yararlı olabilecek tepkimeleri inceledik. Alkolleri ve eterleri kapsayan bu tepkimelerin çoğu Çizelge 11.6 da özetlenmiştir. Alkil halojenürleri, sülfonat esterleri, eterleri ve alkenleri elde etmek için alkolleri kullanabiliriz. Epoksitleri, diolleri, aldehitleri, ketonları ve karboksilik asitleri (özel alkenlere ve koşullara bağlı olarak) elde etmek için alkenleri yükseltgeyebiliriz. Alkanları, alkolleri ve alkil halojenürleri elde etmek için de alkenleri kullanabiliriz. Eğer elimizde, uygun bir komşu dihalojenürden elde edilebilecek bir uç alkin varsa, bundan türetilen alkinür iyonunu, nükleofilik yer değiştirme



Bazı sentez aletleri



Şekil 11.6 Alkollerin ve eterlerin etanolla başlayan önemli tepkimelerinin özeti.

ile karbon-karbon bağı oluşturmada kullanabiliriz. Şimdi elimizde şu ana kadar incelediğimiz tüm fonksiyonel grupları doğrudan ya da dolaylı birbirlerine dönüştürecek bir tepkime repertuarı bulunmaktadır. Altbölüm 11.21A'da alkenlerin bazı tepkimeleri özetlenecektir.

11.21A Sentezlerde Alkenler

Gerçekte alkenler, incelemiş olduğumuz diğer fonksiyonel grupların hepsinin elde edilmesinde giriş (anahtar) noktasıdır. Bu nedenle, tepkimelerin büyük çoğunluğu bize, ürünün konum kimyasal ve/veya stereokimyasal şeklinin kontrolü imkanını sağladığından, alkenler, sentezlerde çok yönlü ara ürünlerdir. Örneğin, eğer biz **bir ikili bağa Markovnikov yönelimi uyarınca su katmak** istersek, bunu gerçekleştirmek için üç yöntemden yararlanabiliriz: (1) *oksiciva katılması-civa ayrılması* (Altbölüm 11.5), (2) *asit katalizli hidrasyon* (Altbölüm 8.5) ve (3) *sülfürik asit katılmasını izleyen hidroliz* (Altbölüm 8.4). Bu yöntemlerden oksiciva katılması-civa ayrılması laboratuvarında en yararlı olanıdır; çünkü kolay uygulanır ve *çevrilme meydana gelmez*.

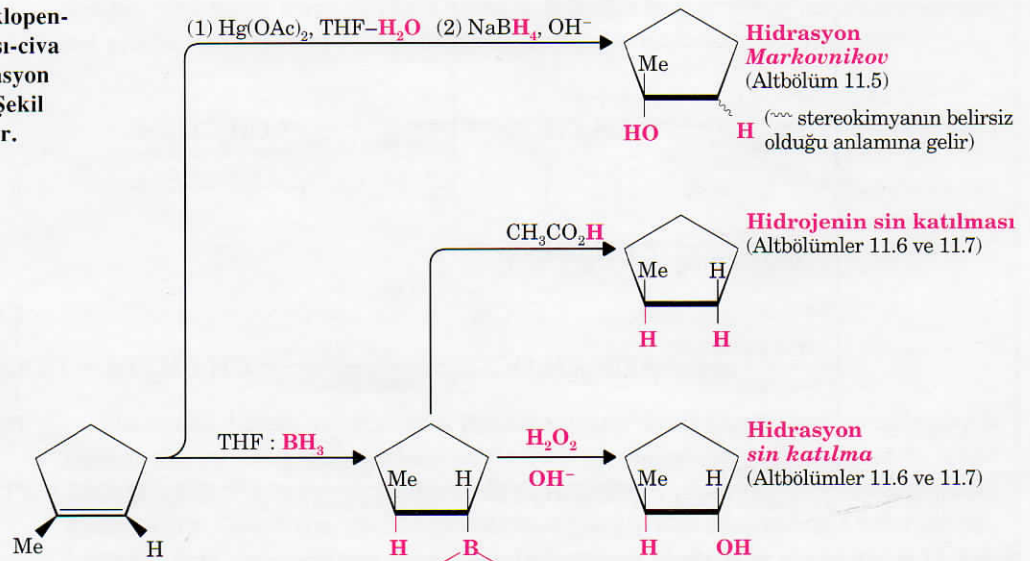
Eğer ikili bağa **anti-Markovnikov yönelimine göre su katmak** istersek, *hidroboration-yükseltgemeyi* kullanırız (Altbölüm 11.7). Hidroboration-yükseltgemeye, $H-$ ve $-OH$ gruplarının *sin* katılmasını da başarmış oluruz. **Bir organoboranın bor grubunun, hidroksil, döteryum ve trityumla da yer değiştirebileceğini** (Altbölüm 11.7B) ve hidroborationun $H-$ ve $-B-$ 'nin bir *sin* katılmasını içerdiğini hatırlayınız.

Eğer ikili bağa **HX'i Markovnikov kuralına göre katmak** (Altbölüm 8.2) istersek, alkeni HF, HCl, HBr veya HI ile tepkimeye sokarız.

Eğer **HBr'yi anti Markovnikov yönelimine uygun olarak katmak** istersek (Altbölüm 10.9), alkeni HBr ve bir peroksitle etkileştiririz. (Diğer hidrojen halojenürler, peroksit varlığında anti Markovnikov katılması vermezler).

Brom ve kloru ikili bağa katabiliriz (Altbölüm 8.6) ve bu katılma bir *anti katılma*dır (Altbölüm 8.7). Bromlama veya klorlamayı su içerisinde uygulayarak (Altbölüm 8.8), ikili bağa **X-ve $-OH$ 'yi de katabiliriz** (halohidrin sentezi). Bu katılma da *bir anti katılma*dır.

Şekil 11.7 1-Metilsiklopentenin oksiciva katılması-civa ayrılması ve hidroboration tepkimeleri. Bu şekil, Şekil 8.3'ün tamamlayıcısıdır.



Eğer **ikili bağın sin hidroksillemesini** gerçekleştirmek istersek, ya KMnO_4 'ün soğuk bazik çözeltisini veya OsO_4 ile tepkimeyi izleyen NaHSO_3 muamelesini kullanırız (Altbölüm 8.10). Bu iki yöntemden sonuncusu tercih edilebilir; çünkü KMnO_4 , alkeni aşırı yükseltgeyerek ikili bağın bölünmesine de yol açabilir.

Bir ikili bağın anti hidroksillenmesi, alkeni önce bir “epokside” dönüştürmek ve ardından asit katalizli hidroliz uygulamakla gerçekleştirilir (Altbölüm 11.19).

Bu tepkimelerin çoğunun eşitlikleri Şekil 8.3 ve 11.7’de verilmiştir.

Anahtar Terimler ve Kavramlar

Alkenlerin Hidrasyonu

Oksiciva katılması - civa ayrılması

Hidroborasyon - yükseltgeme

Sülfonat esterleri

Williamson eter sentezi

Koruyucu gruplar

Oksanyum tuzları

Oksiranlar (epoksitler)

Alkenlerin hidroksillenmesi

Taç eterler

Faz-transfer katalizi

Konukçu-konuk ilişkisi

Altbölümler 8.5 ve 11.4

Altbölüm 11.5

Altbölüm 11.7

Altbölümler 11.10 ve 11.11

Altbölüm 11.15B

Altbölümler 11.15C ve 11.15D

Altbölüm 11.16

Altbölümler 11.17 ve 11.18

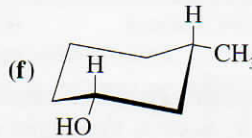
Altbölüm 11.19

Altbölüm 11.21

Altbölüm 11.21

Altbölüm 11.21

11.31 Aşağıdaki alkollerin IUPAC adlarını yazınız.



EK PROBLEMLER

11.32 Aşağıda verilenlerin her birinin yapı formüllerini yazınız.

(a) (Z)-2-Büten-1-ol

(f) Tetrahidrofrun

(b) (R)-1,2,4-Bütantriol

(g) 2-Etoksipentan

(c) (1R,2R)-1,2-Siklopentandiol

(h) Etil fenil eter

(d) 1-Etilsiklobütanol

(i) Diizopropil eter

(e) 2-Kloro-3-heksin-1-ol

(j) 2-Etoksietanol

11.33 Aşağıda verilenlerin her birinden başlayarak 1-bütanolün en kolay yoldan sentezini tasarlayınız.

(a) 1-Büten

(b) 1-Klorobütan

(c) 2-Klorobütan

(d) 1-Bütün

11.34 1-Bromobütanın aşağıda verilenlerden nasıl elde edebileceğinizi gösteriniz.

(a) 2-Bütanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOCH}_3$

(c) 1-Büten

(b) 1-Bütanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(d) 1-Bütün

* Yıldızla işaretlenmiş problemler “çözülmesi daha zor olan problemler”dir.

11.35 Aşağıdaki dönüşümleri nasıl yapabileceğinizi gösteriniz.

- (a) Sikloheksanol \rightarrow klorosikloheksan
 (b) Sikloheksen \rightarrow klorosikloheksan
 (c) 1-Metilsikloheksen \rightarrow 1-bromo-1-metil-sikloheksan
 (d) 1-Metilsikloheksen \rightarrow *trans*-2-metilsikloheksanol
 (e) 1-Bromo-1-metilsikloheksan \rightarrow sikloheksilmetanol

11.36 1-Bütanolün aşağıdaki reaktiflerin her biriyle etkileştirilmesi sonucunda oluşacak bileşiklerin yapılarını ve kabul edilebilir adlarını yazınız.

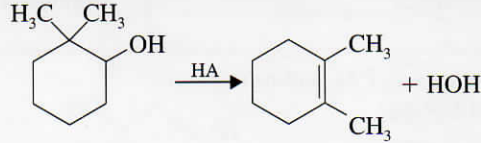
- (a) Sodyum hidrür (g) Fosfor triklorür
 (b) Sodyum hidrür, daha sonra 1-bromopropan (h) Tiyonil klorür
 (c) Metansülfonil klorür ve baz (i) Sülfürik asit, 140° C'da
 (d) *p*-Toluen sülfonil klorür (j) Derişik HBr ile geri soğutucu altında kaynatma
 (e) (c) ürünü, sonra sodyum metoksit (k) *ter*-bütilklorodimetilsilan
 (f) (d) ürünü, sonra KI (l) (k) ürünü, sonra florür iyonu

11.37 2-Bütanolün, Problem 11.36'da verilen reaktiflerin her biriyle etkileştirilmesiyle oluşabilecek bileşiklerin yapılarını ve adlarını yazınız.

11.38 Aşağıdaki eterlerin her birinin aşırı, derişik hidrobromik asitle geri soğutucu altında kaynatılmasıyla hangi bileşiklerin oluşabileceğini belirtiniz.

- (a) Etil metil eter (c) Tetrahidrofuran
 (b) *ter*-Bütil etil eter (d) 1,4-Dioksan

11.39 Aşağıdaki tepkimeyi açıklayan bir mekanizma yazınız.



11.40 Aşağıdaki alkolleri elde etmek için, hidroborasyon-yükseltgeme işlemini nasıl uygulayabileceğinizi gösteriniz.

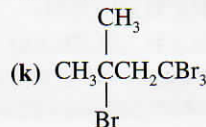
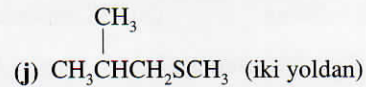
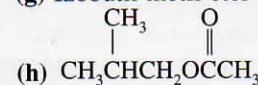
- (a) 3,3-Dimetil-1-bütanol (c) 2-Feniletanol
 (b) 1-Heksanol (d) *trans*-2-Metilsiklopentanol

11.41 1-Metilsikloheksenin aşağıdaki reaktiflerin her biriyle etkileştirilmesi sonunda oluşacak ürünün üç boyutlu formülünü yazınız. Her bir üründeki, döteryum ve trit- yum atomlarının konumlarını gösteriniz.

- (a) (1) THF: BH₃, (2) CH₃CO₂T (c) (1) THF:BD₃, (2) NaOH, H₂O₂, H₂O
 (b) (1) THF:BD₃, (2) CH₃CO₂D

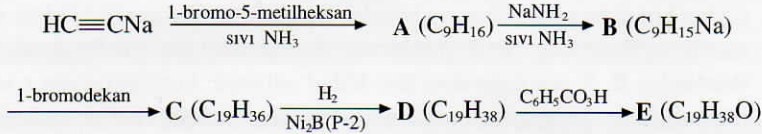
11.42 İzobütanla başlayarak aşağıdakilerin her birini nasıl sentezleyebileceğinizi gösteriniz (Problemin daha önceki şıklarında sentezi gösterilmiş bir bileşiği tekrar sentezlemenize gerek yoktur).

- (a) *ter*-Bütil bromür
 (b) 2-Metilpropen
 (c) İzobütil bromür
 (d) İzobütil iyodür
 (e) İzobütil alkol (iki yoldan)
 (f) *ter*-Bütil alkol
 (g) İzobütil metil eter



11.43 Komşu halo alkoller (halohidrinler), epoksitlerle HX'in etkileştirilmesiyle sentezlenebilirler. (a) Bu yöntemi, siklopentenden çıkarak 2-klorosiklopentanol sentezinde nasıl uygulayabileceğinizi gösteriniz. (b) Ürünün *cis*-2-klorosiklopentanol mü yoksa *trans*-2-klorosiklopentanol mü olmasını beklersiniz? Yani, —Cl ve —OH'nin net sin katılmasını mı yoksa net anti katılmasını mı beklersiniz? Açıklayınız.

11.44 Güve seks çekicisi E'nin (bir tür feromon, bkz Altbölüm 4.16) bir sentezi aşağıda açıklanmıştır. Sentezdeki ara ürünlerin (A–D) ve E'nin yapısını gösteriniz.



11.45 2-Metilpropenden (izobütilen) başlayarak ve gerekli diğer reaktifleri de kullanarak aşağıdaki her bir bileşiğin sentezini tasarlayınız.

- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ (c) $(\text{CH}_3)_2\text{CDCH}_2\text{T}$
 (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{T}$ (d) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

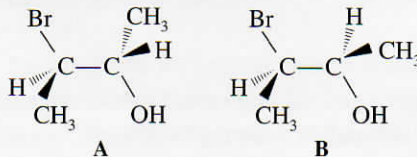
11.46 Aşağıda verilen alkoller, uygun alkenlerden başlayarak oksiciva katılması–ci-va ayrılmasıyla nasıl elde edebileceğinizi gösteriniz.

- (a) 2-Pentanol (c) 3-Metil-3-pentanol
 (b) 1-Siklopentiletanol (d) 1-Etilsiklopentanol

***11.47** A–L Bileşiklerinin her birinin stereokimyasal formülünü gösteriniz; (b) ve (g) şıklarındaki soruları cevaplayınız.

- (a) 1-Metilsiklobüten $\xrightarrow[\text{(2) H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-]{\text{(1) THF: BH}_3}$ A (C₅H₁₀O) $\xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{TsCl}}$ B (C₁₂H₁₆SO₃) $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ C (C₅H₁₀O)
 (b) A ve C arasındaki stereoizomerik ilişki nedir?
 (c) B (C₁₂H₁₆SO₃) $\xrightarrow{\text{I}^-}$ D (C₅H₉I)
 (d) *trans*-4-Metilsikloheksanol $\xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{MsCl}}$ E (C₈H₁₆SO₃) $\xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{CNa}}$ F (C₉H₁₄)
 (e) (*R*)-2-Bütanol $\xrightarrow{\text{NaH}}$ [H (C₄H₉ONa)] $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}}$ J (C₅H₁₂O)
 (f) (*R*)-2-Bütanol $\xrightarrow{\text{MsCl}}$ K (C₅H₁₂SO₃) $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{ONa}}$ L (C₅H₁₂O)
 (g) J ve L arasındaki stereoizomerik ilişki nedir?

***11.48** Stereokimyasal yapısı A olan 3-bromo-2-bütanol derişik HBr ile etkileştirildiğinde *mezo*-2,3-dibromobütanı oluşturur; 3-bromo-2-bütanol, B, benzer tepkimeyle (\pm)-2,3-dibromobütanı meydana getirir. 1939 yılında S. Winstein ve H. J. Lucas tarafından gerçekleştirilen bu klasik deneme, **komşu grup etkileri** olarak adlandırılan araştırma serisinin başlangıç noktasıdır. Bu tepkimelerin stereokimyasını açıklayan mekanizmalar öneriniz.



***11.49** Bir üçüncül amin (veya piridin) varlığında, bir alkolün tityonil klorürle tepkimesi sonunda, OH grubunun, *konfigürasyonun devrilmesi*yle Cl ile yer değiştirmiş olduğu bir ürün meydana gelir (Alt bölüm 11.14). Ancak amin olmadığında ge-

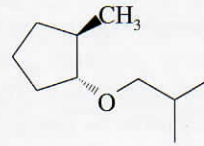
nellikle konfigürasyonun korunduğu bir yer değiştirme gerçekleşir. Her iki durumda da aynı klorosülfid ara ürünü oluşmaktadır. Bu ara ürünün, konfigürasyonun korunduğu ürünü oluşturmaya ilişkin bir mekanizma öneriniz.

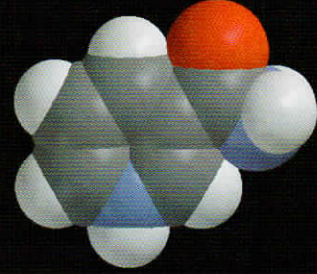
- 11.50** 1,2,3-Siklopentantriol bileşiğinin olası stereoizomerlerini yazınız. Stereomerkezleri işaretleyiniz ve hangilerinin enantiyomer, hangilerinin diastereomer olduklarını belirtiniz. [Bazı izomerler “yalancı asimetrik merkez” içerirler; bunun iki konfigürasyonu mümkündür, her biri farklı bir izomer meydana getirir, bunların her biri ayna görüntüleriyle aynıdır. Bu gibi stereoizomerler sadece yalancıasimetrik merkeze bağlı *R*, *S* gruplarının düzenlenme şekliyle farklıdır. Bunlardan *R*, *S*'den daha öncelikli kabul edilerek, konfigürasyon *r* ya da *s* olarak belirlenir. Yalancı asimetri belirlenmesinde küçük harfler kullanılır.]



ÖĞRENME GRUBU PROBLEMLERİ

1. Asetilen (etin) ve metandan başlayarak, *mezo*-2,3-bütandiol için iki sentez yolu tasarlayınız. Üründe gerekli stereokimyanın kaynağının kontrol edilmesi için tepkimelerin yürüyüşü sırasında, iki yolunuzun yaklaşımı farklı olmalıdır.
2. (a) Etil 2-metilpropil eter (etil izobütil eter) için düşünebildiğiniz, kimyasal olarak akla yatkın sentezleri yazınız. Sentezlerinizin birinde ya da bazılarının herhangi bir basamağında aşağıdaki reaktiflerden gerekli olanı kullanabilirsiniz (ancak hepsini aynı sentezde değil): PBr_3 , SOCl_2 , *p*-toluensülfonil klorür (tosil klorür), NaH , etanol, 2-metil-1-propanol (izobütil alkol), der. H_2SO_4 , $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, eten (etilen).
(b) Etkinlik ve seçiciliklerini göz önüne alarak, sentezlerinizin bağlı üstünlüklerini değerlendiriniz [Hangilerinin “en iyi” sentezler ve hangilerinin “daha az dikkate değer” sentezler olarak ifade edilebileceğine karar veriniz.]
3. Karbon atomu kaynağı olarak metilsiklopentan ve 2-metilpropandan başlayarak ve gerekli diğer reaktifleri de kullanarak aşağıdaki bileşiği sentezleyiniz. Sentezde gerek duyabileceğiniz araçlar Markovnikov veya anti Markovnikov hidrasyonu, Markovnikov veya anti Markovnikov hidrobromlanması, radikalik halojenleme, ayrılma ve nükleofilik yer değiştirme tepkimelerini kapsıyor olabilir.

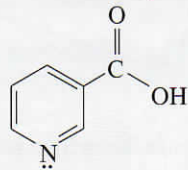




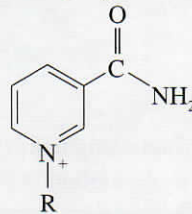
Alkollerin Karbonil Bileşiklerinden Sentezi. Yükseltgenme – İndirgenme ve Organometalik Bileşikler

Koenzim NADH'nin İki Hali

Yiyeceklerimizdeki vitaminlerin pek çoğu enzimatik tepkimeler için koenzim haline dönüşürler. Koenzimler, tepkimeleri katalizleyen enzimlerin kullandığı organik makinenin bir parçası olan moleküllerdir. İki vitamin, niasin (nikotik asit) ve bunun amidi niasinamid (nikotinamid, yukarıda soya fasulyelerinin fotoğrafının yanında gösterilmiştir), koenzim nikotinamid adenin dinükleotidin öncüleridir. Soya fasulyesi, niasin kaynağı olan bir yiyecektir.



Niasin (Nikotik asit)



NAD⁺ (R karmaşık bir gruptur)

Bu koenzim değişik özellikler gösterir. Yükseltgenmiş şekli NAD^+ , indirgenmiş şekli ise NADH olarak bilinir. NAD^+ glikolizde, sitrik asit çevriminde ve diğer bir çok biyokimyasal işlemden bir yükseltgen olarak görev yapar. Diğer taraftan onun değişikliğe uğramış şekli olan NADH elektron taşıma zincirinde ve diğer metabolik işlemlerde indirgendir; bir elektron verici ve çoğu kez biyokimyasal hidrür (" H^- ") kaynağı olarak davranır. Bu bölümde, NAD^+ ve NADH ile yürüyen işlemlerin benzeri olan yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin laboratuvarında uygulanmasında kullanılan reaktifleri öğreneceğiz. "Alkol Dehidrojenaz'ın Kimyası"nda doğanın, bu enzimle etanol ve asetaldehitin (etanol) birbirine dönüşümünde NAD^+ ve NADH 'yi nasıl kullandığını daha yakından inceleyeceğiz.

12.1 Giriş

12.2 Organik Kimyada Yükseltgenme - İndirgenme Tepkimeleri

12.3 Karbonil

Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Alkollerin Eldesi

12.4 Alkollerin yükseltgenmesi

12.5 Organometalik Bileşikler

12.6 Organolityum ve Organomagnezyum

Bileşiklerinin Elde Edilişi

12.7 Organolityum ve Organomagnezyum

Bileşiklerinin Tepkimeleri

12.8 Grignard

Reaktiflerinden Alkollerin Eldesi

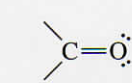
12.9 Lityum

Dialkilkupratlar: Corey-Posner, Whitesides-House Sentezi

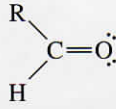
12.10 Koruyucu Gruplar

12.1 GİRİŞ

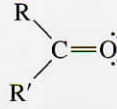
Karbonil bileşikleri; aldehytları, ketonları, karboksilik asitleri ve esterleri içine alan geniş bir bileşik sınıfıdır.



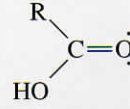
Karbonil grubu



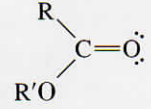
Bir aldehit



Bir keton



Bir karboksilik asit



Bir karboksilik ester

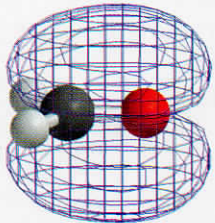
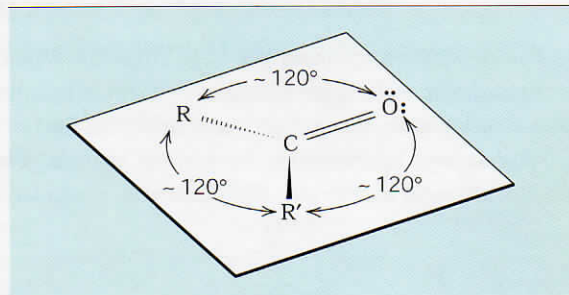
Bölüm 16-19'a gelene kadar bu bileşiklerin kimyasını ayrıntılı olarak incelemeyecek olmamıza rağmen, bu bileşiklerin alkollere dönüştürüldüğü tepkimeleri göz önüne almanız yararlı olacaktır. Ancak daha önce karbonil grubunun yapısını ve karbonil bileşiklerinin etkinliğiyle ilişkisini inceleyeceğiz.

12.1A Karbonil Grubunun Yapısı

Karbonil karbon atomu sp^2 melezleşmiştir. Bu nedenle karbona bağlı üç grup aynı düzlem üzerinde yer alır. Bağlar arasındaki açılar da üçgen düzlem yapıda beklediğimiz gibi yaklaşık 120° 'dir.



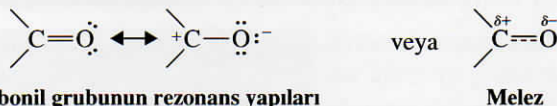
Karbonil Grubu



Formaldehitin (HCHO) π bağlayıcı moleküler orbitali: π Bağının elektron çifti her iki lobu da işgal eder.

Karbon-oksijen ikili bağı, σ bağının iki elektronu ve π bağının iki elektronundan oluşur. π Bağı, karbonun p orbitalinin, oksijenin bir p orbitaliyle örtüşmesinden oluşmuştur. π Bağındaki elektron çifti her iki lobu da işgal eder (π bağı düzleminin altında ve üstünde).

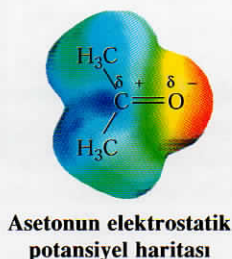
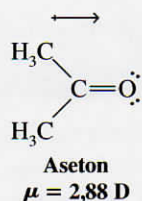
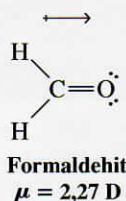
Daha elektronegatif olan oksijen atomu, hem σ bağı ve hem de π bağı elektronlarını kuvvetle çeker ve karbonil grubunun önemli ölçüde polarlanmasına neden olur; bu yüzden karbon atomu kısmî pozitif, oksijen atomu da kısmî negatif yük taşır. π Bağının polarlanması, karbonil grubunun aşağıda görülen rezonans yapıları (ayrıca Altbölüm 3.10'a bakınız) ile gösterilebilir.



Karbonil grubunun rezonans yapıları

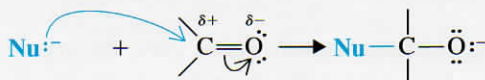
Melez

Karbon-oksijen bağının polarlığının kanıtı karbonil bileşiklerinin oldukça yüksek olan dipol momentleridir.



12.1B Karbonil Bileşiklerinin Nükleofillerle Tepkimeleri

Sentetik açıdan, karbonil bileşiklerinin en önemli tepkimelerinden birisi **nükleofilik katılma**dır. Henüz gördüğümüz gibi, karbonil grubu kısmî pozitif yük taşıdığından, nükleofilik atağa duyarlıdır. Bir nükleofil karbonil grubuna katıldığında, karbonilin karbon atomuyla bağ yapmak için kendi elektron çiftini kullanır. Karbon-oksijen ikili bağının bir elektron çifti oksijene kayabileceği için, karbonil karbonu bir elektron çifti kabul edebilir.

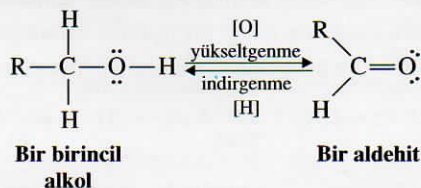


Bir karbonile nükleofilik katılma

Tepkime meydana geldiğinde karbon atomunun geometrisinde ve melezleşme durumunda bir değişim olur; karbon üçgen düzlem geometri ve sp^2 melezleşmiş durumdan, düzgün dörtüzlü geometriye ve sp^3 melezleşmiş duruma geçer.

Karbonil bileşiklerine katılan iki önemli nükleofil, NaBH_4 veya LiAlH_4 (Altbölüm 12.3) gibi bileşiklerin **hidrür iyonları** ve RLi ya da RMgX gibi bileşiklerin (Altbölüm 12.7c) **karbanyonlarıdır**.

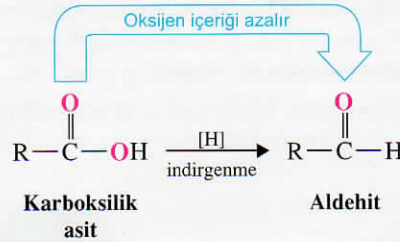
Diğer ilgili tepkimeler alkollerin ve karbonil bileşiklerinin **yükseltgendiği ve indirgendiği** (Altbölümler 12.2-12.4) tepkimelerdir. Örneğin, birincil alkoller aldehitlere yükseltgenebilir ve aldehitler de alkollere indirgenebilirler.



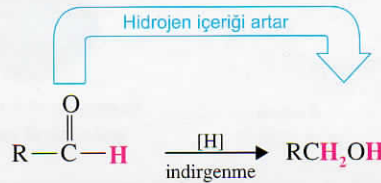
Şimdi, organik bileşiklerin yükseltgenmesi ve indirgenmesinde uygulanan bazı genel kuralları ele alacağız.

12.2 ORGANİK KİMYADA YÜKSELTGENME İNDİRGENME TEPKİMLERİ

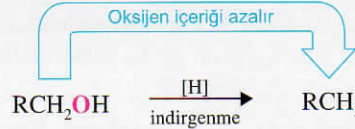
Bir organik bileşiğin **indirgenmesi** genellikle onun **hidrojen içeriğinin artması veya oksijen içeriğinin azalmasıyla ilişkilendirilir**. Örneğin, bir karboksilik asidin bir aldehide dönüşmesi bir indirgenmedir, çünkü oksijen içeriği azalmaktadır.



Bir aldehidin bir alkole dönüştürülmesi de bir indirgenmedir.

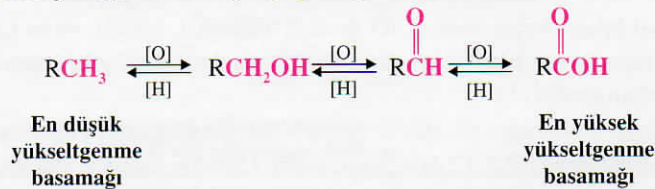


Bir alkolün bir alkana dönüşümü de yine bir indirgenmedir.

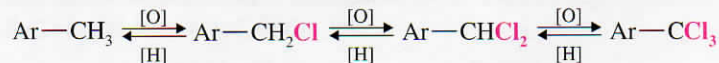


Bu örneklerde bir organik bileşiğin indirgendüğünü göstermek için [H] simgesini kullandık. Bu, indirgenin ne olduğunu belirtmeksizin, bir genel eşitlik yazılmak istendiğinde kullanılır.

İndirgenmenin tersi **yükseltgenme**dir. **Buna göre, bir organik molekülün oksijen içeriğinin artması veya hidrojen içeriğinin azalması yükseltgenmedir**. Biraz önce yukarıda gösterdiğimiz her tepkimenin tersi bir organik molekülün yükseltgenmesidir ve yükseltgenme-indirgenme tepkimelerini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz. Bir organik molekülün yükseltgendüğünü göstermek için [O] simgesini kullanırız.



Bir organik bileşiğin yükseltgenmesi, daha genel olarak, karbondan daha elektronegatif herhangi bir elementin içeriğinin arttığı bir tepkime olarak tanımlanabilir. Örneğin, hidrojen atomlarının yerine klor atomlarının geçmesi bir yükseltgenmedir.



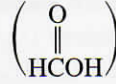
Bir organik bileşik indirgendüğünde bir başka madde—**indirgen madde**—yükseltgenmelidir. Diğer taraftan bir organik bileşik yükseltgendüğünde ise bir başka madde—**yükseltgen madde**—indirgenmelidir. Bu indirgen ve yükseltgenler çoğu kez



Organik bileşiklerde yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin genel gösterimine dikkat ediniz.

inorganik bileşiklerdir ve bundan sonra gelen iki altbölümde bunların bazılarını göreceğiz.

Bir organik bileşiğin karbon atomunun yükseltgenme sayısı karbona bağlı gruplara bakılarak bulunabilir. Hidrojenle (veya karbondan daha az elektronegatif herhangi bir elementle) olan bir bağ, karbonun yükseltgenme sayısına -1; oksijen, azot veya halojenle (veya karbondan daha elektronegatif herhangi bir elementle) olan bir bağ karbonun yükseltgenme sayısına +1; başka bir karbonla olan bağ ise 0 etki yapar. Buna göre, metanda karbonun yükseltgenme durumu -4 ve karbon dioksitte



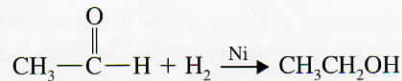
+4'tür. (a) Bu yöntemi kullanarak, metanol (CH_3OH), formik asit ve formaldehitte $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HCH} \end{array}$ karbon atomlarının yükseltgenme durumunu tayin ediniz. (b) Metan, karbon dioksit, metanol, formik asit ve formaldehiti karbonun artan yükseltgenme durumuna göre sıralayınız. (c) Metanol \rightarrow formaldehit tepkimesindeki yükseltgenme durumu değişmesi nedir? (d) Bu bir yükseltgenme mi yoksa indirgenme midir? (e) Bu tepkimede, yükseltgen olarak H_2CrO_4 , kullanılırsa H_2CrO_4 'teki krom Cr^{3+} haline gelir. Kromun yükseltgenme durumunda ne gibi bir değişiklik olmuştur?



Yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin denkleştirilmesi. Organik yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin eşitlenmesi için, bu kitabın çalışma klavuzunda bir yöntem açıklanmıştır.

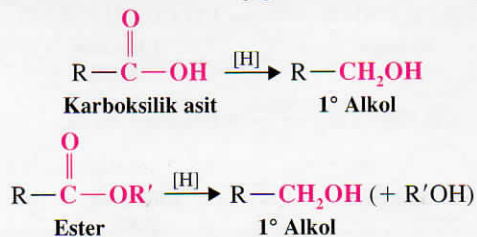
(a) Etanolün ve asetaldehitin her bir karbon atomunun yükseltgenme durumunu belirlemek için önceki problemde açıklanan yöntemi kullanınız. (b) Etanol asetaldehite yükseltgendığında bu sayılar yükseltgenme yeri konusunda ne ifade eder? (c) Bu işlemi, asetaldehitin asetik aside yükseltgenmesi için tekrarlayınız.

(a) Bir alkenin hidrojenlenmesini, bir katılma tepkimesi olarak açıklamamıza karşın, organik kimyacılar çoğu kez bunu bir "indirgeme" olarak ifade ederler. Problem 12.1'deki yöntemi göz önüne alarak bunu açıklayınız. (b) Benzer yorumları aşağıdaki tepkime için yapınız.



12.3 KARBONİL BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİYLE ALKOLLERİN ELDESİ

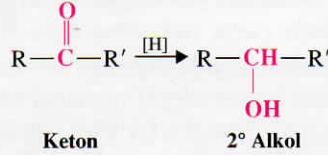
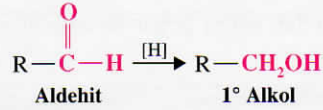
Birincil ve ikincil alkoller, karbonil $\left(\text{>C=O} \right)$ grubu içeren çeşitli bileşiklerin indirgenmesiyle elde edilebilirler. Burada bir kaç genel örnek verilmiştir.



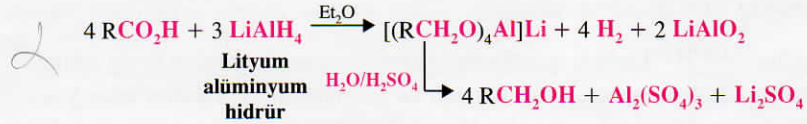
Problem 12.1

Problem 12.2

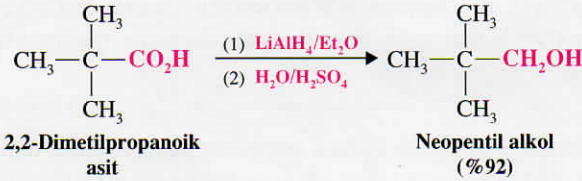
Problem 12.3



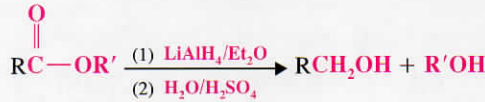
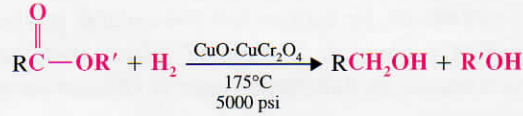
En zor karboksilik asitler indirgenir, fakat güçlü bir indirgen olan **lityum alüminyum hidrür** (LiAlH_4 , LAH olarak kısaltılır) ile karboksilik asitlerin indirgenmesi başlanabilir. LiAlH_4 , karboksilik asitleri çok yüksek verimlerle birincil alkollere indirger.



2,2-Dimetilpropanoik asitin lityum alüminyum hidrürle indirgenmesi buna bir örnektir.

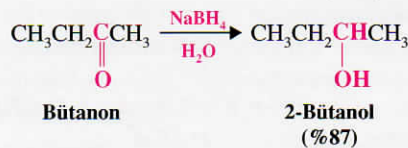
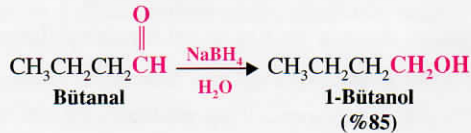
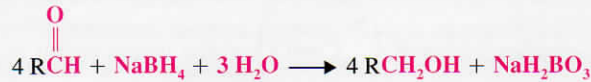


Esterler yüksek basınçlı hidrojenlemeyle (endüstriyel işlemlerde tercih edilen ve işlem sırasında karbon-oksijen bağı bölündüğünden "hidrojenoliz" olarak ifade edilen bir tepkime) veya lityum alüminyum hidrür kullanılarak indirgenebilirler.



İkinci yöntem, küçük ölçekteki laboratuvar sentezlerinde en fazla kullanılan yöntemdir.

Aldehit ve ketonlar da hidrojen ve bir metal katalizör yardımıyla veya alkol içerisinde sodyumla ya da lityum alüminyum hidrürle alkollere indirgenebilirler. Ancak, en fazla kullanılan indirgen, sodyum borhidrürdür (NaBH_4).

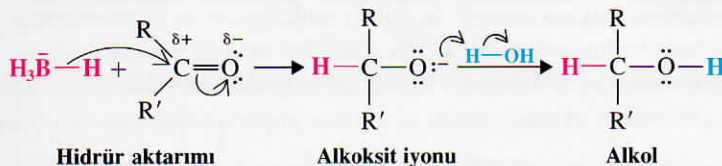


Önceden gerekli önlemler alınmadıkça, lityum alüminyum hidrür indirgemeleri tehlikeli olabilir. Böyle bir indirgmeden önce uygun laboratuvar klavuzlarını incelemeli ve tepkimeyi küçük ölçekte uygulamalısınız.

Bir karbonil bileşiğinin lityum alüminyum hidrür ya da sodyum borhidrürle indirgenmesinin anahtar basamağı, metalden karbonil karbonuna bir **hidrür iyonunun** aktarılmasıdır. Bu aktarmada hidrür iyonu *nükleofil* olarak davranır. Bir ketonun sodyum borhidrürle indirgenmesine ilişkin mekanizma aşağıda açıklanmıştır.

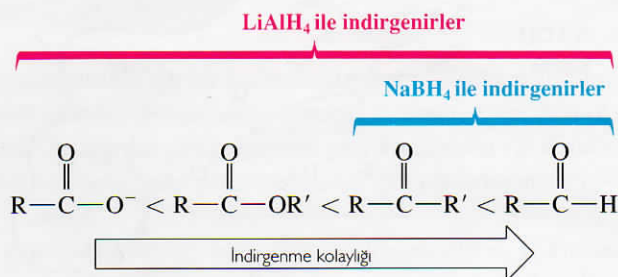
Tepkime için Bir Mekanizma

Aldehit ve Ketonların Hidrür Aktarımıyla İndirgenmesi



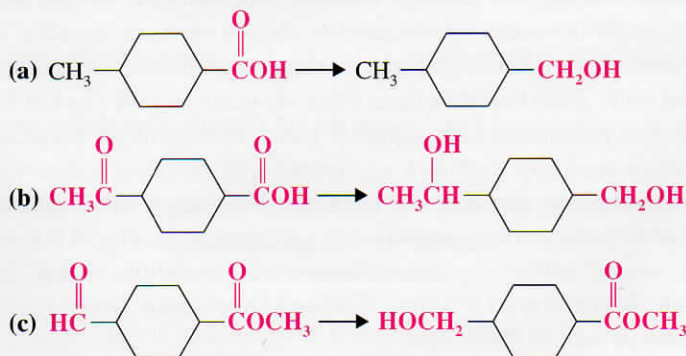
Bu basamaklar, bora bağlı tüm hidrojen atomları aktarılan kadar tekrarlanır.

Sodyum borhidrür, lityum alüminyum hidrürden daha zayıf bir indirgendir. Lityum alüminyum hidrür asitleri, esterleri, aldehitleri ve ketonları indirger; fakat sodyum borhidrür yalnızca aldehit ve ketonları indirger.



Lityum alüminyum hidrür suyla şiddetli tepkime verir ve bu nedenle lityum alüminyum hidrürle indirgemeler susuz çözücülerde, genellikle susuz eterde uygulanmalıdır. (Tepkimenin tamamlanmasından sonra, LiAlH_4 'ün aşırısının bozunmasını sağlamak için etil asetat ilave edilir, bundan sonra alüminyum kompleksinin bozunması için su ilavesi yapılır.) Bunun aksine, sodyum borhidrür indirgemeleri sulu veya alkollü çözeltilerde yapılabilir.

Aşağıdaki dönüşümleri gerçekleştirmek için hangi indirgeni, LiAlH_4 ya da NaBH_4 , kullanırsınız? ➤ Problem 12.4



Karbonil Gruplarının Stereoseçimli İndirgenmeleri



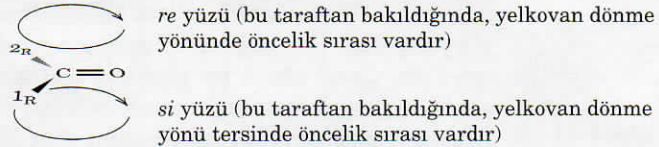
Yellowstone Milli Parkı'ndaki gibi sıcak akarsularda büyüüp çoğalan termofilik bakteri, ekstremozimler olarak adlandırılan ve bir çok kimyasal işlemlerde yararlı olduğu görülen ısıya dayanıklı enzimler üretir.

Enantiyoseçimlilik

Bir karbonil grubunun **stereoseçimli** indirgenme olasılığı, bir çok sentezde önemlidir. İndirgenecek olan karbonil grubunun yapısına bağlı olarak, hidrür aktarımıyla oluşacak düzgün dörtyüzlü karbon yeni bir stereomerkez olabilir. NaBH_4 ve LiAlH_4 gibi akiral reaktifler, akiral üçgen düzlemsel substratın her iki tarafından eşit hızla tepkimeye girerek, bir ürünün rasemik şeklinin oluşmasına yol açarlar. Fakat, örneğin, enzimler kiraldır ve tepkimelere kiral bir reaktant katıldığı için, kiral ürünün bir enantiyomerik şekli çok yüksek verimle elde edilir. Bu tür tepkimeler, **enantiyoseçimli** olarak adlandırılır. Böylece, karbonil grupları NADH (bölüm girişine ba-

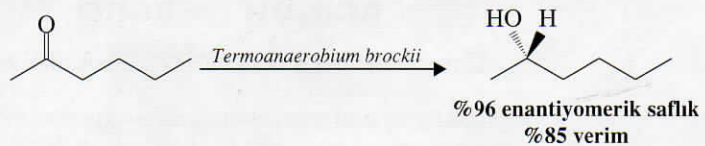
kınız) gibi koenzimler kullanılarak alkol dehidrojenazla indirgenildiğinde, enzimler üçgen düzlemsel karbonil substratın iki yüzü arasında farkı gözeterek, düzgün dörtyüzlü ürünün iki stereozomerik şekilden birisinin çok yüksek yüzde de oluşmasını sağlarlar. (Eğer başlangıçtaki reaktant kiralse, yeni stereomerkezin oluşumu, tercihan ürünün bir **diastereomerinin** meydana gelmesine yol açar; bu durumda tepkimenin **diastereoseçimli** olduğu söylenebilir.)

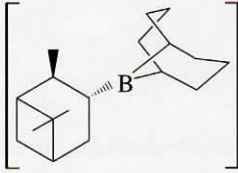
Üçgen düzlemsel merkezin bir tarafından veya diğer tarafından bakıldığında, bağlı bulunan gruplara göre, üçgen düzlemsel merkezin her iki tarafının yönü, Cahn Ingold Prelog öncelikliğine (Alt bölüm 5.6) uygun olarak *re* ve *si* şeklinde işaretlenir (*re* saat yelkovanı dönme yönü, *si* ise yelkovan dönme yönü tersidir).



Bir karbonil grubunun *re* ve *si* yüzleri (burada Cahn-Ingold-Prelog öncelikliği $\text{O} > {}^1\text{R} > {}^2\text{R}$ şeklindedir).

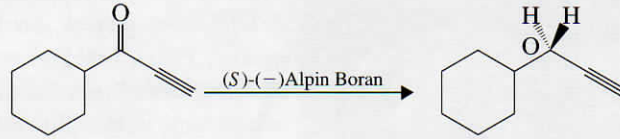
NADH-bağımlı bir çok enzimin, substratlarının *re* ya da *si* taraflarını tercihi bilinmektedir. Bu bilgi, bu enzimlerden bazılarının sentezler için son derece yararlı seteroseçimli reaktifler haline gelmelerini sağlamıştır. Bunlardan en fazla kullanılanı maya alkol dehidrojenazıdır. Termofilik bakteriler de yaygın kullanılan önemli enzimlerdir (yüksek sıcaklıklarda gelişen bir bakteri). Sıcaklığa dayanıklı enzimlerin (ekstremozimler olarak adlandırılır) kullanılması, daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek enantiyoseçicilik elde edilmesine rağmen, yüksek sıcaklığın (bazı hallerde 100°C 'un üzerinde) hız artırıcı etkisiyle tepkimelerin daha hızlı tamamlanmasını sağlar.





R-Alpin-Boran

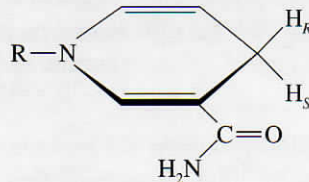
Karbonil gruplarının stereoseçimli indirgenmesi amacıyla, bazı kiral kimyasal reaktifler de geliştirilmiştir. Bunların çoğu, bir ya da daha fazla sayıda kiral organik ligand içeren standart alüminyum veya borhidrür indirgenlerin türevleridir. Örneğin, *S*-Alpin-Boran ve *R*-Alpin-Boran sırasıyla (–)- α -pinen ya da (+)- α -pinen (enantiyomerik doğal hidrokarbonlar) ve diborandan (B_2H_6) türetilmiş reaktiflerdir. $LiAlH_4$ ve kiral aminlerden türetilmiş reaktifler de geliştirilmiştir. Stereoseçimliliğin boyutu enzimatik indirgeme veya substratın yapısına bağlı olarak kiral indirgenlerle artırılabilir. En uygun stereoseçimliliği elde etmek için, çoğu kez değişik tepkime koşullarında deneylerin yapılması gereklidir.



%97 enantiyomerik saflık
%60–65 verim

Prokirallik

NADH tepkimelerinin stereokimyasının ikinci bir yönü, NADH'nin 4 nolu karbon atomuna bağlı bulunan iki hidrojenin de ilke olarak bir indirgeme sürecinde hidrür olarak aktarılmasıdır. Ancak, verilen bir enzimatik tepkimede, NADH'nin C4 atomundan belli bir hidrür aktarılabilir. Hangi hidrürün aktarılacağı, tepkimeye katılan enzime bağlıdır ve bunu, stereokimyasal adlandırmayı genişleterek belirtebiliriz. NADH'nin C4'deki hidrojenleri **prokiral** olarak ifade edilir. Bunların her biri hidrojenen daha öncelikli bir grupla yer değiştirdiğinde konfigürasyonun *R* ya da *S* olmasına (hayalimizde) göre, birisini **pro-*R***, diğerini **pro-*S*** olarak adlandırırız. Eğer bu uygulama *R* konfigürasyonu oluşturuyorsa, “yer değiştiren” hidrojen pro-*R* ve eğer *S* konfigürasyon oluşturuyorsa pro-*S*'dir. Genel olarak bir **prokiral merkez**, bir üçgen düzlemsel atoma bir grubun katılması (bir ketonun indirmesinde olduğu gibi) veya bir düzgün dört yüzlü atomdaki iki eşdeğer gruptan birisinin yer değiştirmesiyle yeni bir stereomerkezin oluşmasına yol açan merkezdir.

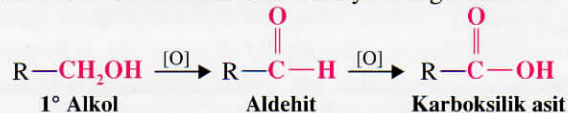


pro-*R* ve pro-*S* hidrojenlerin görüldüğü
NADH'nin nikotinamid halkası

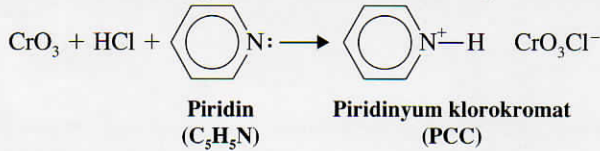
12.4 ALKOLLERİN YÜKSELTGENMESİ

12.4A Birincil Alkollerin Aldehitlere Yükseltgenmesi: $RCH_2OH \rightarrow RCHO$

Birincil alkoller aldehitlere ve karboksilik asitlere yükseltgenebilirler.



Sulu çözeltilerde aldehitlerin karboksilik asitlere yükseltgenmesi, genellikle birincil alkollerin aldehitlere yükseltgeyen reaktiflerden daha az kuvvetli yükseltgenlerle meydana gelir; bu nedenle yükseltgenmeyi aldehit basamağında durdurmak güçtür. [Bir organik bileşiğin dehidrojenlenmesinin yükseltgenmeye, buna karşılık hidrojenlenmesinin (Problem 12.3'e bakınız) indirgenmeye karşılık geldiğine dikkat ediniz.] Bu nedenle, laboratuvar-da aldehitlerin birincil alkollerden elde edilmesinde çoğu kez özel yükseltgenler kullanmak durumundayız. Bu amaçla kullanılan çok değişik reaktifler vardır ve bunların tamamını incelemek programımız dışındadır. Bu amaca uygun mükemmel bir reaktif, CrO_3 'ün hidroklorik asitte çözülmesi ve sonra piridinle muamele edilmesiyle elde edilen bileşiktir.



Pridinyum klorokromat (PCC olarak kısaltılır) olarak adlandırılan bu bileşik CH_2Cl_2 'de çözüldüğünde, bir birincil alkölü aldehite yükseltger ve bu basamakta durur.



Pridinyum klorokromat ikili bağa da etkimez.

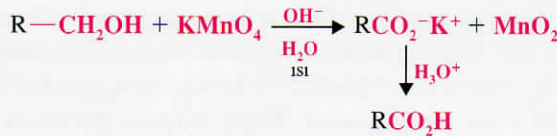
Pridinyum klorokromatla yükseltgemenin başarılı olmasının bir nedeni de, yükseltgemenin, PCC'nin çözüldüğü CH_2Cl_2 gibi bir çözücü içinde gerçekleştirilmesidir. Bu çözücüde aldehitler, krom bileşikleriyle yükseltgemedi olağan ortam olan suda çözüldüklerinde kendiliğinden oluşan *aldehit hidratlar*, $\text{RCH}(\text{OH})_2$, kadar kolay yükseltgenmezler.



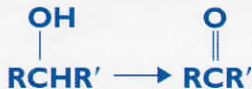
Bunu, Altbölüm 12.4D'de tekrar açıklayacağız.

12.4B Birincil Alkollerin Karboksilik Asitlere Yükseltgenmesi: $\text{RCH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{RCO}_2\text{H}$

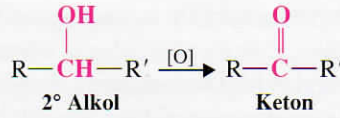
Birincil alkoller, potasyum permanganatla **karboksilik asitlere** yükseltgenebilirler. Tepkime genellikle sulu bazik çözeltilerde yapılır; burada yükseltgenme meydana geldiğinde MnO_2 çöker. Yükseltgenme tamamlandıktan sonra, süzmeyle MnO_2 uzaklaştırılır ve süzütünün asitlendirilmesiyle karboksilik asit elde edilir.



12.4C İkincil Alkollerin Ketonlara Yükseltgenmesi:



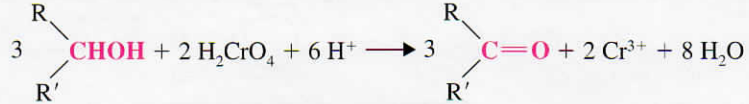
İkincil alkoller ketonlara yükseltgenebilirler. Daha ileri bir yükseltgenmede karbon-karbon bağının bölünmesi gerektiğinden, tepkime keton basamağında durur.



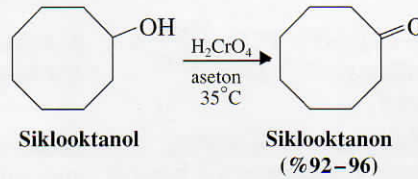
Krom (VI) esaslı değişik yükseltgenler, ikincil alkolleri ketonlara yükseltgemedi kullanılır. En fazla kullanılan reaktif kromik asittir (H_2CrO_4). Kromik asit genellikle krom (VI) oksit (CrO_3) veya sodyum dikromatın ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) sulu sülfürik asite ilavesiyle elde edilir. İkincil alkollerin yükseltgenmesi genellikle aseton ya da asetik asit çözeltilerinde uygulanır. Aşağıda denkleştirilmiş bir tepkime eşitliği görülmektedir.



Kromik asitle yükseltgenmeye eşlik eden turuncudan yeşile renk değişimi, birincil ve ikincil alkoller için bir test olarak kullanılır (Altbölüm 12.4E)



Kromik asit alkolü ketona yükseltgediğinde, krom, +6 yükseltgenme basamağından (H_2CrO_4), +3 yükseltgenme basamağına (Cr^{3+}) indirgenir. Sıcaklık kontrol edildiğinde, alkollerin yükseltgenmesi çok yüksek verimlerle ketonları verir. Siklooktanolün siklooktanona yükseltgenmesi iyi bir örnektir.



Sulu asetonunda CrO_3 'ün kullanılması **Jones Yükseltgenmesi** (veya Jones Reaktifiyle Yükseltgeme) olarak adlandırılır. Bu işlem molekülde bulunan ikili bağları nadiren etkiler.

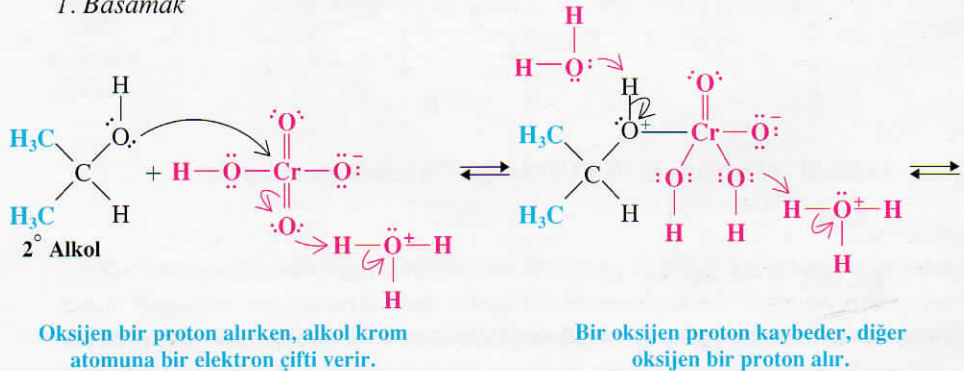
12.4D Kromat Yükseltgemelerinin Mekanizması

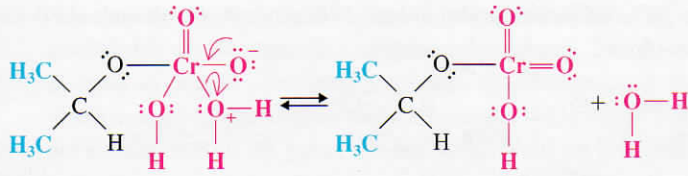
Alkollerin kromik asitle yükseltgenmelerinin mekanizması ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu mekanizma, bir organik ve bir inorganik bileşik arasındaki tepkimede yükseltgenme basamaklarının nasıl değiştiğini göstermesi açısından ilginçtir. İlk basamak, alkolün bir kromat esterinin oluşumudur. Bu basamağı burada bir 2° alkol kullanarak göstereceğiz.

Tepkime İçin Bir Mekanizma

Kromat Yükseltgemeleri: Kromat Esterinin Oluşumu

1. Basamak





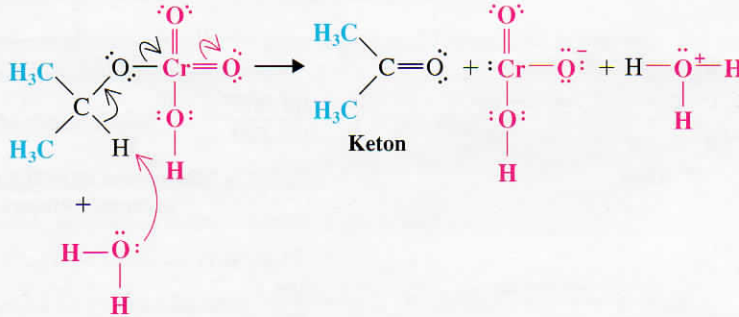
Kromat ester
Bir su molekülü
ayrılan grup olarak çıkarken,
bir krom - oksijen ikili bağı oluşur.

Kromat esteri kararsızdır ve izole edilmez. Ester, bir baza (genellikle su) bir proton aktarır ve aynı anda bir HCrO_3^- iyonu ayrılır.

Tepkime İçin Bir Mekanizma

Kromat Yükseltmeleri: Yükseltgeme Basamağı

2. Basamak



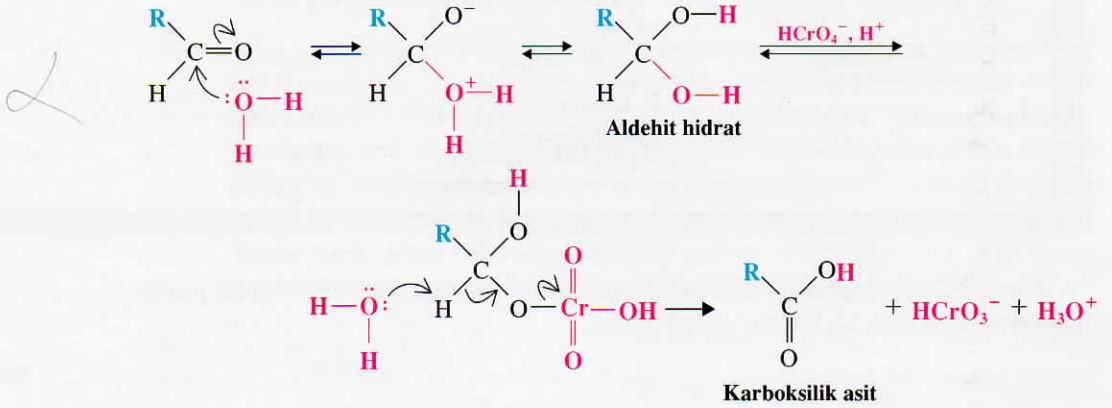
Krom atomu alkole ait olan bir elektron çiftiyle ayrılır; bu nedenle alkol yükseltgenir ve krom indirgenir.

İkinci basamağın toplam sonucu, kromun yükseltgeme basamağında iki elektron ($2e^-$) değişimiyle, krom(VI) dan krom(IV)'e, HCrO_4^- 'nin HCrO_3^- 'ye indirgenmesidir. Aynı anda alkol $2e^-$ yükseltgenmesine uğrayarak ketona dönüşür.

Mekanizmanın geriye kalan basamakları karmaşıktır ve bunların ayrıntılı verilmesine de gerek yoktur. Diğer yükseltgenmelerin (ve disproporsiyonlanmaların) sonuçta Cr(IV) bileşiklerinin Cr^{3+} iyonlarına dönüşmesiyle meydana geldiğini söylemek yeterlidir.

Mekanizmanın 1. basamağında bir kromat ester oluşma gereği, neden sulu çözeltilerde 1° alkollerin kolayca aldehit basamağından öteye yükseltgengendiklerini (ve bunun yanında CH_2Cl_2 'de PCC ile yükseltgemenin neden aldehit basamağında durduğunu) anlamamıza yardım eder. Başlangıçta 1° alkolden oluşan aldehit (henüz verdiğimiz mekanizmaya benzer bir mekanizmayla oluşur) suyla tepkimeye girerek bir aldehit hidrat oluşturur. Bundan sonra aldehit hidrat HCrO_4^- (ve H^+) ile tepkimeye girerek bir kromat ester oluşturabilir ve bu da daha sonra bir karboksilik aside yükseltgenir. Su yokluğun-

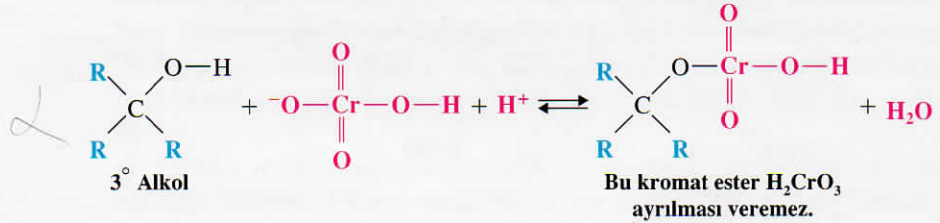
da (veya CH_2Cl_2 'de PCC kullanıldığında) aldehit hidrat oluşmaz; bu nedenle daha ileri bir yükseltgenme de olmaz.



Sayfa 541'de verilen mekanizmanın 2. basamağında meydana gelen ayrılma, neden 3° alkollerin kromat yükseltgenmesinde genellikle tepkime vermediklerini anlamamıza yardımcı olur. 3° alkollerin kromat esterleri oluşturmalarında bir zorluk olmamasına rağmen, oluşan esterler ayrılabilir bir hidrojen içermezler ve bu nedenle yükseltgenme olmaz.

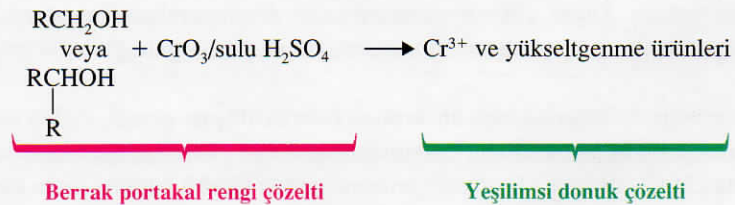


$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 'nin Cr^{3+} 'ya indirgenmesi sırasında meydana gelen renk değişimi, alkollü sürücülerini belirlemede kullanılan "nefes analiz tüpleri"nin esasını oluşturur. Nefes analizleyicide, silica jel granülleri dikromat tuzuyla kaplanmıştır.



12.4E Birincil ve İkincil Alkoller İçin Bir Kimyasal Test

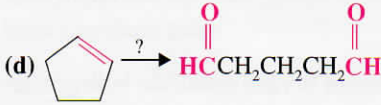
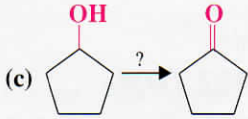
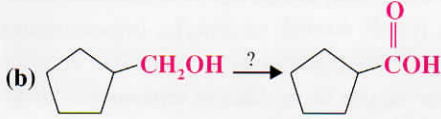
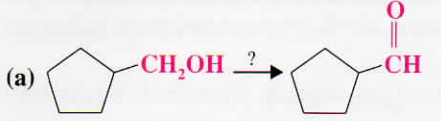
Birincil ve ikincil alkollerin nispeten kolay yükseltgenmeleri, üçüncül alkollerinse yükseltgenme zorluğu, bize alkollerini ayırt etmemizi sağlar. Bu yükseltgenme farklılığı tanıma testinin esasını teşkil eder. Birincil ve ikincil alkoller, CrO_3 'ün sulu sülfürik asitteki çözeltisiyle hızlı bir şekilde yükseltgenirler. Sulu sülfürik asitte çözünen kromik oksit (CrO_3), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonlarını içeren berrak portakal rengi bir çözelti oluşturur. Bu berrak portakal rengi çözelti 2 s içerisinde donuk hale gelir ve yeşilimsi bir renk alırsa, test olumludur.



Bu test (tanıma deneyi) sadece birincil ve ikincil alkollerini, üçüncül alkollerden ayırt etmekle kalmaz; birincil ve ikincil alkollerin aldehitler dışında, bir çok başka bileşiklerden ayırt edilmesini de sağlar.

Aşağıdaki her bir dönüşümün nasıl gerçekleştirilebileceğini gösteriniz.

◀ **Problem 12.5**

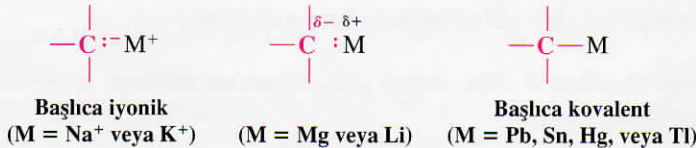


12.4F Alkoller İçin Spektroskopik Kanıtlar

Alkoller infrared spektrumlarında, 3200-3600 cm^{-1} aralığında O—H gerilme soğurmaları verirler. Alkol hidroksil hidrojeni, D_2O 'nun döteryumuyla yer değiştirerek ortadan kaldırılabilen, değişken kimyasal kayma değerleri olabilen tipik, geniş H-NMR sinyali oluşturur. Bir alkolün ^{13}C NMR spektrumunda, δ 50-90 aralığında alkol karbonu sinyali görülür. Bir birincil ya da ikincil alkol karbonundaki hidrojen atomları, ^1H NMR spektrumunda δ 3,3- δ 4,0 aralığında, sırasıyla integrasyonu 2 veya 1 hidrojene karşılık gelen sinyaller verirler.

12.5 ORGANOMETALİK BİLEŞİKLER

Karbon-metal bağı içeren bileşiklere **organometalik bileşikler** denir. Karbon—metal bağının özelliği, esas olarak iyonik karakteri olan bağdan, başlıca kovalent karakterli olan bağa kadar geniş bir aralıkta değişir. Organometalik bileşiğin organik kısmının yapısının, karbon-metal bağının özeliğine bazı etkileri söz konusuysa da metalin kendisinin niteliği çok daha önemlidir. Karbon-sodyum ve karbon-potasyum bağları büyük ölçüde iyonik karakterlidir; karbon-kurşun, karbon-kalay, karbon-talyum ve karbon-civa bağlarıysa esas itibarıyla kovalenttir. Karbon-lityum ve karbon-magnezyum bağları, bu iki sınır arasında yer alır.



Organometalik bileşiklerin etkinliği, karbon-metal bağının iyonik karakteri yüzdesiyle artar. Alkilsodyum ve alkilpotasyum bileşikleri oldukça etkin ve en kuvvetli bazlar arasındadır. Bunlar suyla patlayarak tepkimeye girerler ve havayla temas ettiklerinde alev alarak yanarlar. Organociva ve organokurşun bileşiklerinin etkinliği çok daha düşüktür; bunlar çoğu zaman uçucu ve havada kararlıdır. Bunların tamamı zehirlidir.



Bazı organometalik reaktifler, karbon-karbon bağı oluşturma tepkimelerinde çok kullanışlıdır (Altbölümler 12.8 ve 12.9'a bakınız).

Bu bileşikler genellikle polar olmayan çözücülerde çözünürler. Örneğin, tetraetilkurşun benzinde “vuruntu önleyici” olarak kullanılır. Zehirli olması nedeniyle, tetraetilkurşun yerini vuruntu önleyici başka maddelere bırakmıştır. *ter*-Bütıl metil eter şu an kullanımda olan vuruntu önleyici bir katkı maddesidir.

Lityum ve magnezyumun organometalik bileşikleri, organik sentezlerde büyük öneme sahiptir. Bunlar eter çözeltilerinde nispeten kararlıdır, ancak bunların karbon-metal bağları önemli ölçüde iyonik karakterlidir. Bu iyonik özellik nedeniyle, organolityum ve organomagnezyum bileşiklerinin metale bağlı karbon atomları kuvvetli baz ve güçlü nükleofillerdir. Biz şimdi, bu iki özelliğin her ikisini de açıklayan tepkimeleri inceleyeceğiz.

12.6 ORGANOLİTYUM VE ORGANOMAGNEZYUM BİLEŞİKLERİNİN ELDE EDİLİŞİ

12.6A Organolityum Bileşikleri

Organolityum bileşikleri çoğu kez organik halojenürlerin lityum metaliyle indirgenmesiyle elde edilir. Bu indirgenme genellikle eter çözücülerinde yapılar ve organolityum bileşikleri kuvvetli bazlar olduklarından ortamda nem olmamasına dikkat edilmelidir (neden?). Çözücü olarak en fazla kullanılan eterler, dietil eter ve tetrahidrofurandır. (Tetrahidrofuran bir halkalı eterdir.)

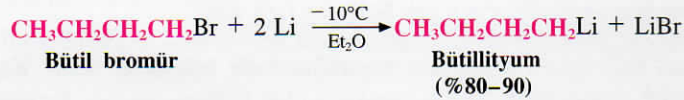


Dietil eter
(Et₂O)

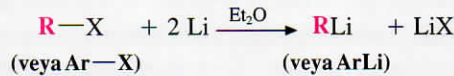


Tetrahidrofuran
(THF)

Örneğin, bütıl bromür dietil eterde metalik lityumla tepkimeye sokulduğunda bütillityumun bir çözeltisi elde edilir.

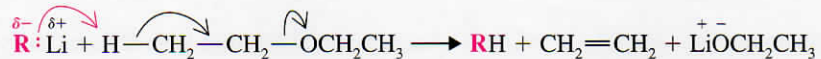


Metillityum, etillityum ve fenillityum gibi diğer organolityum bileşikleri aynı genel yoldan elde edilebilir.



Halojenürlerin etkinlik sırası RI > RBr > RCl şeklindedir. (Alkil ve aril flortürler, organolityum bileşiklerinin elde edilmesinde nadiren kullanılırlar.)

Organolityum bileşiklerinin çoğu, eterlere yavaş bir şekilde etkiyerek, ayrılma tepkimesine yol açarlar.

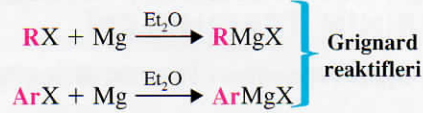


Bu nedenle, organolityum reaktiflerinin eter çözeltileri genellikle uzun süre bekletilmez; hazırlandıktan sonra hemen kullanılır. Organolityum bileşikleri hidrokarbon çözücülerde çok daha kararlıdır. Sanayide bir çok alkil ve arillityum reaktifi, heksan veya diğer hidrokarbonlardaki çözeltileri şeklinde muhafaza edilir ve satılır.

12.6B Grignard Reaktifleri

Organomagnezyum halojenürler 1900 yılında Fransız kimyacı Victor Grignand tarafından bulundu. Grignard, bu buluşu nedeniyle 1912 yılında Nobel Ödülünü kazandı ve şimdi organomagnezyum halojenürlere, onun anısına, **Grignard reaktifleri** denilmektedir. Grignard reaktifleri organik sentezlerde çok kullanılmaktadır.

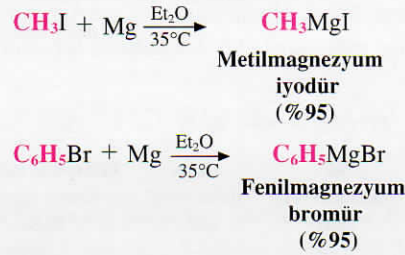
Grignard reaktifleri genellikle, bir eter çözücünde, bir organik halojenürün ve metalik magnezyumun (şerit) tepkimesiyle elde edilir.



Victor Grignard

Magnezyuma karşı halojenürlerin etkinlik sırası $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ şeklindedir. Çok az organomagnezyum florür elde edilebilmiştir. Aril Grignard reaktifleri aril bromür ve aril iyodürlerden daha kolay elde edilir; aril klorürler çok yavaş tepkime verirler.

Grignard tepkimeleri nadiren izole edilirler fakat çoğunlukla, daha sonraki tepkimeler için eter çözeltileri içerisinde kullanılırlar. Bu eter çözeltileri, Grignard reaktifini içerdiği açısından analiz edilebilirler; ancak Grignard reaktifi verimleri genellikle daima çok yüksektir (%85-95). Aşağıda iki örnek verilmiştir.

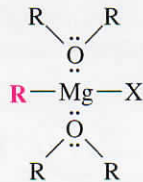


Grignard tepkimelerinin gerçek yapısı, RMgX olarak gösterilen genel formüldekinden çok daha karmaşıktır. Radyoaktif magnezyumla yapılan deneyler, Grignard reaktiflerin çoğunda alkilmagnezyum halojenür ve dialkilmagnezyum arasında bir dengenin olduğunu ortaya koymuştur.



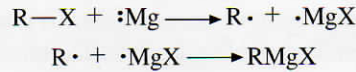
Ancak bu kitapta, kolaylık açısından, Grignard reaktiflerinin formüllerini basitçe RMgX olarak yazacağız.

Grignard reaktifleri, tepkimelerinde çözücü olarak kullanılan eterle bir kompleks oluştururlar; bu kompleksin yapısı aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Eter molekülleriyle kompleks oluşumu, Grignard reaktifinin oluşması ve kararlılığı için önemli bir etkidir. Organomagnezyum bileşikleri eter içermeyen çözeltilerde de hazırlanabilir, ancak bu daha zordur.

Grignard reaktiflerinin oluşumuna ilişkin mekanizma karmaşık ve tartışmalıdır.* Radikal oluşumuyla yürüdüğüne dair genel bir görüş hakimdir ve aşağıdakine benzer bir mekanizma düşünülebilir.



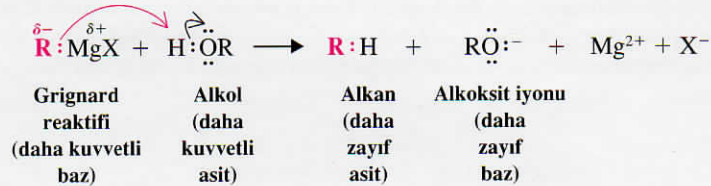
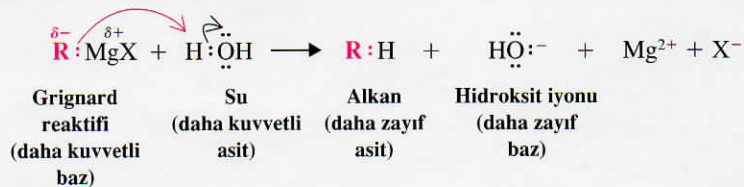
12.7 ORGANOLİTYUM VE ORGANOMAGNEZYUM BİLEŞİKLERİNİN TEPKİMLERİ

12.7A Asidik Hidrojen Atomları İçeren Bileşiklerle Tepkimeleri

Grignard reaktifleri ve organolityum bileşikleri çok kuvvetli bazlardır. Bunlar; oksijen, azot ya da kükürt gibi elektronegatif atomlara bağlı hidrojen atomu içeren bileşiklerle tepkimeye girerler. Eğer Grignard reaktifini ve organolityum bileşiklerini aşağıdaki gibi gösterirsek, bu tepkimelerin nasıl meydana geldiğini anlayabiliriz.



Bunu yaptığımızda, Grignard reaktiflerinin su ve alkollerle tepkimelerinin, asit-baz tepkimelerinden başka bir şey olmadığını görebiliriz; bu tepkimeler, daha zayıf konjuge asidin ve daha zayıf konjuge bazın oluşumuna yol açarlar. Grignard reaktifi, sanki alkanın anyonunu içeriyormuş gibi, *sanki bir karbanyon içeriyormuş gibi davranır*.



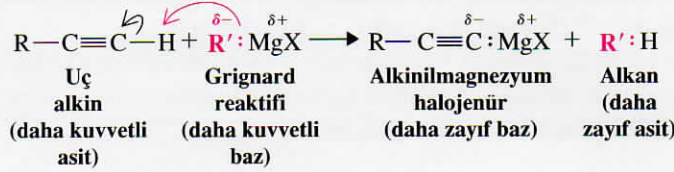
Problem 12.6 ➤ Fenillityum (a) su ve (b) etanolle etkileştirildiğinde meydana gelecek tepkimeler için yukarıda verilenlere benzer eşitlikler yazınız. Daha kuvvetli ve daha zayıf asitleri, daha kuvvetli ve daha zayıf bazları gösteriniz.

Problem 12.7 ➤ Elinizin altında bromobenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$), magnezyum, kuru eter ve döteryum oksit (D_2O) bulunduğunu varsayarak, aşağıdaki döteryumla etiketlenmiş bileşiği nasıl sentezleyebileceğinizi gösteriniz.



* İlgi duyanlar şu makaleleri okuyabilirler: Garst, J. L.; Swift, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 241-250; Walborsky, H. M. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 286-293; ve Garst, J. L. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 95-97.

Grignard reaktifleri ve organolityum bileşikleri, suyun ve alkolünkinden daha zayıf asidik protonları da koparırlar. Örneğin, bunlar, 1-alkinlerin uç hidrojen atomlarıyla tepkimeye girerler ve bu, alkinil magnezyum halojenürlerin ve alkinil lityumların elde edilmesi için yararlı bir yöntemdir. Bu tepkimeler de asit-baz tepkimeleridir.



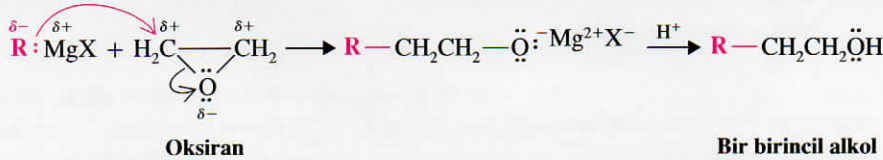
Alkanların pK_a değerlerinin ~50, buna karşın uç alkinlerinkilerin ~25 (Çizelge 3.1) olduğunu dikkate aldığımızda, bu tepkimelerin tamamen sağa doğru yürümesi şaşırtıcı değildir.

Grignard reaktifleri sadece kuvvetli baz değildirler; bunlar aynı zamanda *güçlü nükleofillerdir*. Grignard reaktiflerinin nükleofil olarak etki ettiği tepkimeler çok daha önemlidir. Şu andan itibaren, bir Grignard reaktifinin doymuş ve doymamış karbon atomlarına atak yaparak nükleofil olarak etkiye yeteneğini ortaya koyan genel örnekleri göz önüne alacağız.

12.7B Grignard Reaktiflerinin Oksiranlar (Epoksitler) İle Tepkimeleri

Grignard reaktifleri oksiranlarla tepkimeye girdiklerinde, doymuş bir karbona bir nükleofilik atak olur. Genel yürüyüşü aşağıda gösterilen bu tepkime, birincil alkoller için uygun bir sentez yolu oluşturur.

Grignard reaktifinin nükleofilik alkil grubu, oksiran halkasının kısmî pozitif karbonuna atak yapar. Halka, gergin olduğundan açılır ve tepkime sonunda bir birincil alkolün tuzu oluşur. Bunu izleyen asitlendirmeye alkol meydana gelir. (Bu tepkimeyi, Altbölüm 11.18'de incelediğimiz baz katalizli halka açılmasıyla karşılaştırınız.)

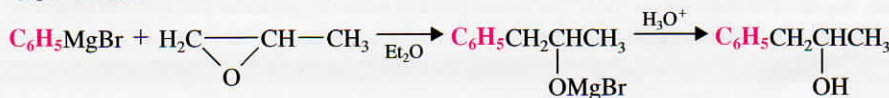


Özel Örnek



Grignard reaktifleri, oksiranlarla tepkimeye girdiklerinde halkanın daha az sübstitüe olmuş karbon atomuna atak yaparlar.

Özel Örnek



12.7C Grignard Reaktiflerinin Karbonil Bileşikleriyle Tepkimeleri

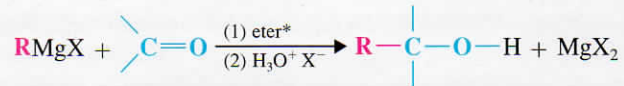
Sentetik açıdan Grignard reaktiflerinin ve organolityum bileşiklerinin en önemli tepkimeleri, bu bileşiklerin nükleofil olarak etkidiği ve bir doymamış karbona, *özellikle bir karbonil grubunun karbonuna* atak yaptığı tepkimelerdir.

Alt bölüm 12.1B’de karbonil bileşiklerinin nükleofilik saldırıya oldukça duyarlı olduklarını görmüştük. Grignard reaktifleri karbonil bileşikleri (aldehitler ve ketonlar) ile aşağıda gösterilen yoldan tepkimeye girerler.

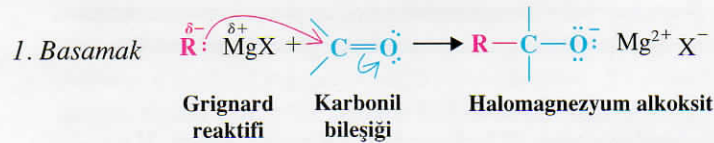
Tepkime İçin Bir Mekanizma

Grignard Tepkimesi

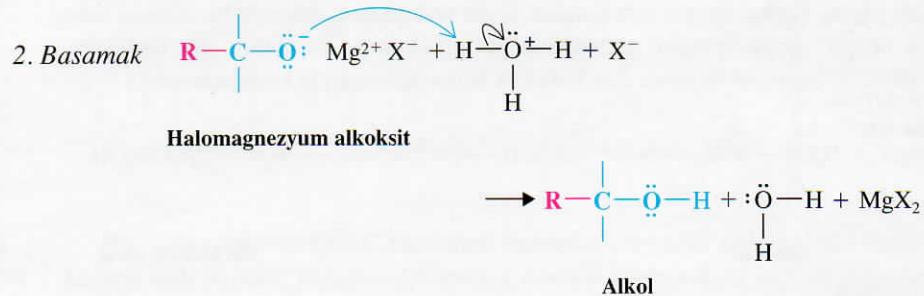
Tepkime



Mekanizma



Kuvvetli nükleofil olan Grignard reaktifi karbon atomuyla bağ oluşturmak için kendi elektron çiftini kullanır. Karbonil grubunun bir elektron çifti oksijene kayar. Bu tepkime karbonil grubuna bir nükleofilik katılmadır ve Mg^{2+} ve X^- ile birleşik bir alkoksit iyonunun oluşumuyla sonuçlanır.



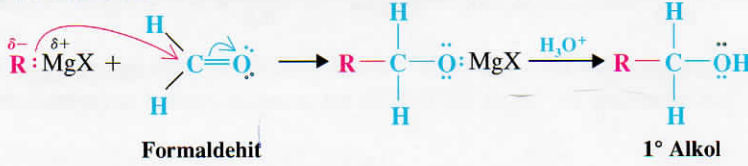
İkinci basamakta, sulu HX ilavesi alkoksit iyonunun protonlanmasına yol açar; bu da bir alkol ve MgX_2 oluşmasını sağlar.

* Okun üstüne “(1) eter” ve okun altına “(2) $\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-$ ” yazarak, birinci basamakta Grignard reaktifi ve karbonil bileşiğinin eter çözütüsünde tepkimeye sokulduğunu; sonra ikinci basamakta, Grignard bileşiğiyle karbonil bileşiğinin tepkimesi tamamlandıktan sonra, sulu asit (seyretlik HX gibi) ilave ederek alkolün tuzunu (ROMgX) alkolün kendisine dönüştürdüğümüzü belirtiriz. Eğer alkol üçüncülse, asit katalizli dehidrasyona duyarlı olur. Bu durumda çoğu zaman NH_4Cl ’nin sudaki çözeltisi kullanılır; çünkü bu ROMgX ’i ROH ’a çevirecek kadar asidiktir ve dehidrasyona yol açmaz.

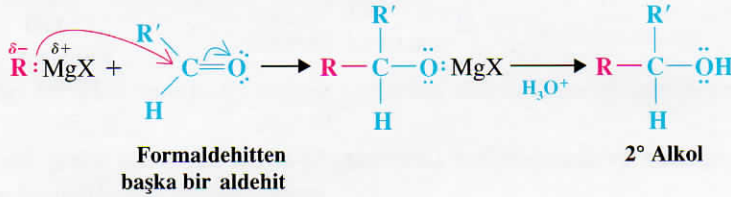
12.8 GRİGNARD REAKTİFLERİNDEN ALKOLLERİN ELDESİ

Karbonil bileşiklerine Grignard katılmaları oldukça yararlı tepkimelerdir. Çünkü bu tepkimelerle birincil, ikincil ve üçüncül alkoller elde edilebilir.

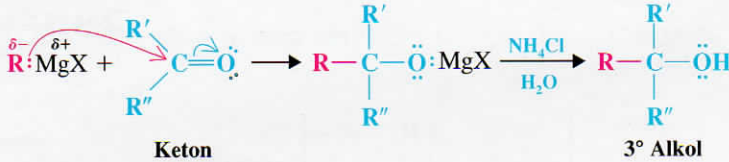
1. Grignard Reaktifleri Formaldehitte Tepkimeye Girdiğinde Birincil Alkoller Verirler.



2. Grignard Reaktifleri Tüm Diğer Aldehitlerle Tepkimeye Girdiğinde İkincil Alkoller Oluştururlar.

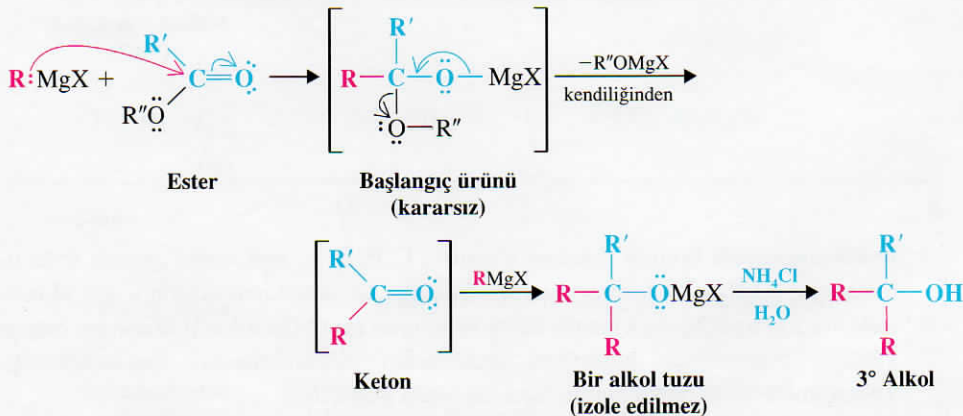


3. Grignard Bileşikleri Ketonlarla Tepkimeye Girerek Üçüncül Alkoller Oluştururlar.

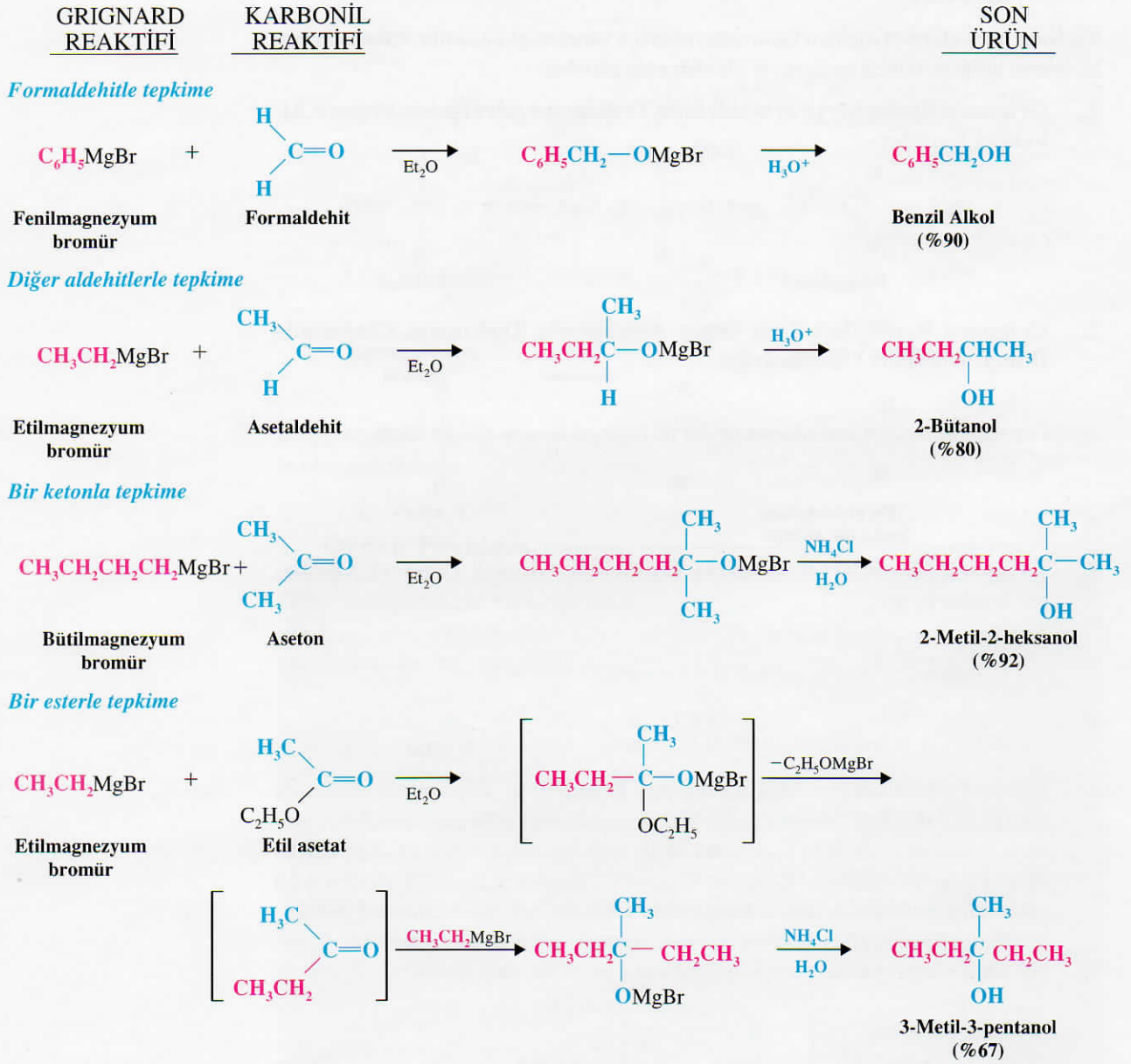


4. Esterler İki Eşdeğer Mol Grignard Reaktifiyle Tepkimeye Girerek Üçüncül Alkoller Oluştururlar

Bir Grignard reaktifi bir esterin karbonil grubuna katıldığında ilk ürün kararsızdır ve bu ürün bir magnezyum alkoksit kaybederek bir keton oluşturur. Ketonlar, Grignard bileşiklerine karşı esterlerden daha etkindirler. Bu nedenle, oluşan karışımdaki keton, hemen ikinci Grignard molekülüyle tepkimeye girer. Hidroliz sonrası; **aynı iki alkil grubu içeren bir üçüncül alkol** oluşur; bu alkil grupları Grignard reaktifinin alkil kısmıdır.



Bu tepkimelere ilişkin özel örnekler aşağıda verilmiştir.



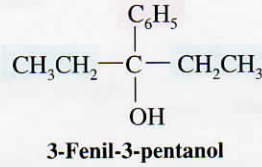
Problem 12.8 ➤

Fenilmagnezyum bromür, benzoil klorürle, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, tepkimeye girerek trifenilmetanolü, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$, oluşturur. Bu tepkime, Grignard reaktiflerinin açıl klorürlerle verdiği tipik bir tepkime ve mekanizması bir Grignard reaktifinin bir esterle verdiği, biraz önce gösterilen tepkimenin mekanizmasına benzemektedir. Trifenilmetanolün oluşumunun basamaklarını gösteriniz.

12.8A Bir Grignard Sentezinin Tasarımı

Grignard sentezlerini iyi kullanarak, istediğimiz herhangi bir alkolü sentezleyebiliriz. Bir Grignard sentezini tasarlarken, doğru Grignard reaktifini ve doğru aldehit, keton, ester veya epoksidi seçmeliyiz. Bu seçimi, elde etmek istediğimiz alkolü inceleyerek ve —OH grubunun bağlı olduğu karbon atomuna bağlı bulunan grupları dikkate alarak yaparız. Çoğu kez, sentezi birden fazla yoldan uygulayabiliriz. Bu durumda son seçimi-miz başlangıç bileşiklerinin bulunabilirliğine göre olacaktır. Şimdi bir örnekle bunu açıklayalım.

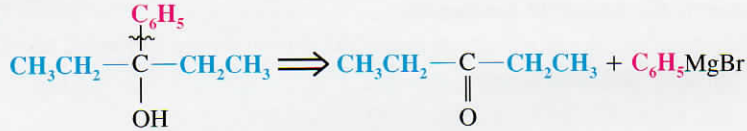
3-Fenil-3-pentanolü elde etmek istediğimizi varsayalım. Alkolün yapısını inceleriz ve —OH grubunu taşıyan karbon atomuna bir fenil grubu ve iki etil grubunun bağlı olduğu-



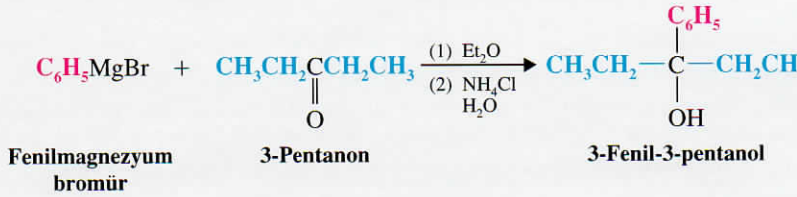
nu görürüz. Bu, bize bu bileşiği değişik yollardan elde edebileceğimizi belirtir.

- İki etil grubu içeren bir keton (3-pentanon) kullanabiliriz ve bunu fenilmagnezyum bromürle tepkimeye sokarız.

Analiz

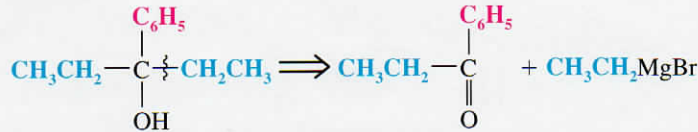


Sentez

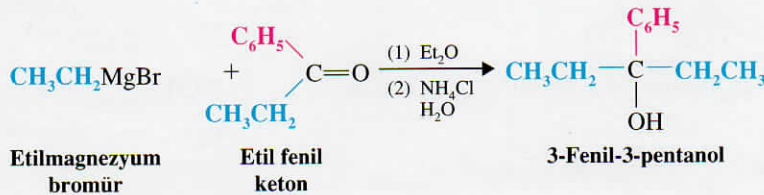


- Bir etil grubu ve bir fenil grubu içeren bir keton (etil fenil keton) kullanabiliriz ve bu ketonu etilmagnezyum bromürle tepkimeye sokarız.

Analiz

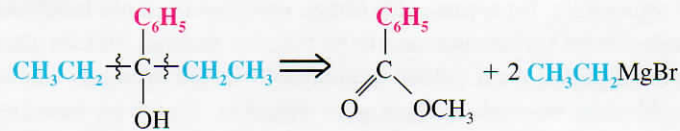


Sentez

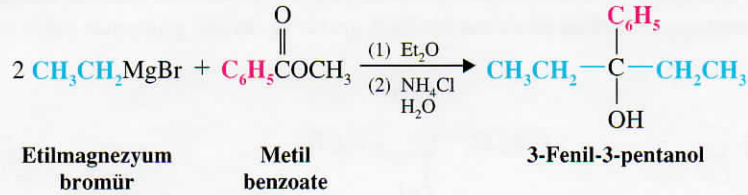


3. Veya bir benzoik asit esteri kullanabilir ve bu esteri iki eşdeğer mol etilmagnezyum bromürle tepkimeye sokarız.

Analiz



Sentez

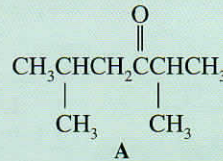


Bu yöntemlerin hepsi, arzu edilen bileşiği büyük olasılıkla %80'in üzerinde bir verimle oluşturacaklardır.

► Örnek Problem

Çok Basamaklı Bir Sentezin Gösterilişi

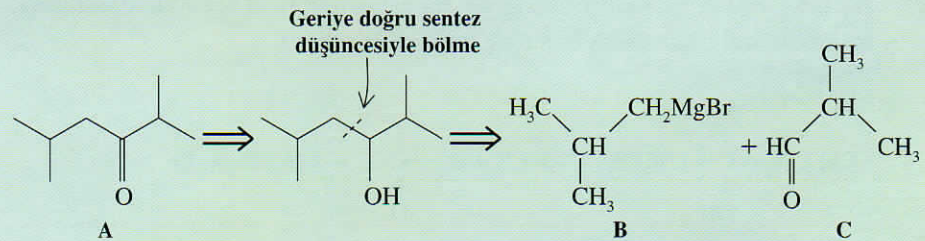
Organik çıkış maddesi olarak sadece en fazla dört karbon atomu içeren bir alkolü kullanarak A'nın sentezini tasarlayınız.



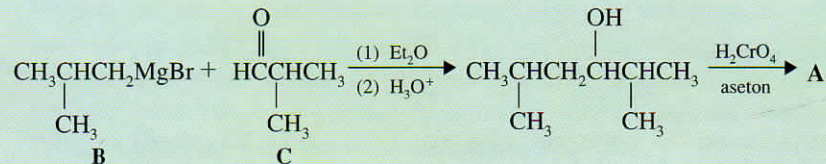
Cevap:

Karbon iskeletini bir Grignard tepkimesiyle, iki adet dört karbonlu bileşikten oluşturabiliriz. Oluşan alkolün yükseltgenmesi sonucu istenen keton elde edilir.

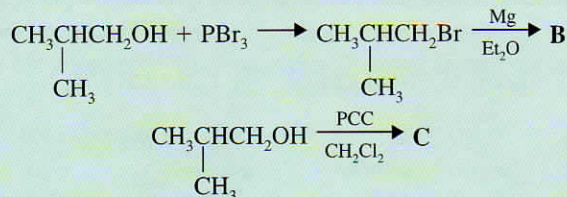
Analiz



Sentez



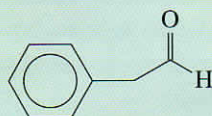
Grignard reaktifini (B) ve aldehiti (C), izobütil alkolden sentezleyebiliriz.



Örnek Problem

Çok Basamaklı Bir Sentezin Gösterilişi

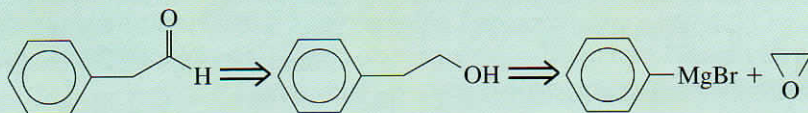
Bromobenzenle başlayarak ve gerekli olan diğer reaktifleri de kullanarak aşağıdaki aldehitin sentezini tasarlayınız.



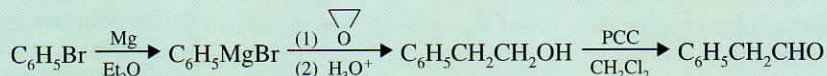
Cevap:

Geriye doğru çözümle, aldehiti karşılığı olan alkolden PCC (Altbölüm 12.4A) ile yükseltgeyerek sentezleyebileceğimizi hatırlayalım. Alkol, fenilmagnezyum bromürün oksiranla etkileştirilmesinden elde edilebilir [oksiranın bir Grignard reaktifine katılması, bir organik gruba $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ biriminin eklenmesi için uygulanan çok yararlı bir yöntemdir (Altbölüm 12.7B)]. Fenilmagnezyum bromür, bilinen yoldan, bromobenzenin bir eter çözücünde magnezyumla etkileştirilmesinden elde edilebilir.

Analiz



Sentez



Aşağıdaki bileşiklerin sentezi için Grignard tepkimelerini nasıl kullanabileceğinizi gösteriniz. (Bir organik halojenürle başlamalısınız ve gerekli olan diğer bileşikleri kullanabilirsiniz.)

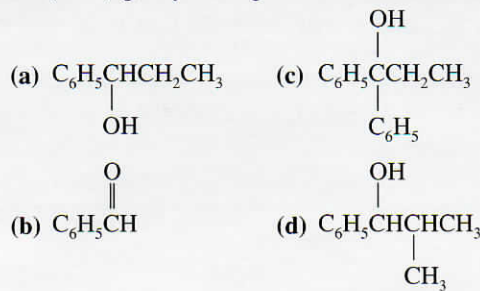
- 2-Metil-2-bütanol (üç yoldan)
- 3-Metil-3-pentanol (üç yoldan)
- 3-Etil-2-pentanol (iki yoldan)
- 2-Fenil-2-pentanol (üç yoldan)
- Trifenilmetanol (iki yoldan)

Problem 12.9

Aşağıdakilerin her birinin sentezini tasarlayınız. Başlangıç maddesi olarak fenilmagnezyum bromür, oksiran, formaldehit, dört ya da daha az sayıda karbon atomu içeren

Problem 12.10

alkollerini veya esterlerini kullanmanıza izin verilmektedir. İnorganik reaktifleri ve piridinyum klorokromat (PCC) gibi yükseltgenleri kullanabilirsiniz.

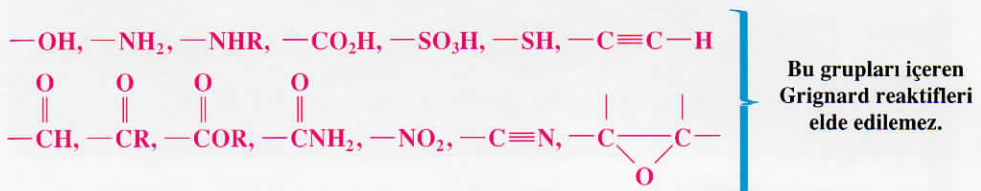


12.8B Grignard Reaktiflerinin Kullanımındaki Sınırlamalar

Grignard sentezi, tüm genel sentetik işlemler arasında, başka bileşiklere dönüştürülebilirliği en fazla olanlardan birisi olmasına rağmen, bunun da bazı kısıtlamaları vardır. Bu kısıtlamaların çoğu, Grignard reaktifinin *bir nükleofil ve bir baz olarak olağanüstü etkinlik* özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Bir karbanyon içerdiğinden, *Grignard reaktifi çok kuvvetli bir bazdır*. Bu nedenle, bir Grignard reaktifini, bir alkan ya da bir alkenin hidrojen atomlarından daha *asidik hidrojen* içeren bir organik gruptan elde etmek imkansızdır. Örneğin, bir —OH grubu, bir —NH— grubu, bir —SH grubu, bir —CO₂H grubu veya bir —SO₃H grubu içeren bir bileşikten bir Grignard reaktifi elde edemeyiz. Eğer bir Grignard reaktifini, bu gruplardan birisinin içeren bir organik halojenürden elde etme girişiminde bulunursak, Grignard reaktifi oluşumu gerçekleşmez. (Bir Grignard reaktifi oluşsaydı bile, bu hemen asidik grupla tepkimeye girerdi.)

Grignard reaktifleri güçlü nükleofiller olduklarından, bir karbonil, epoksi, nitro veya siyano (—CN) grubu içeren bir organik halojenürden Grignard reaktifi elde edemeyiz. Eğer bu tür bir tepkimeyi uygulamaya girişirsek, oluşan Grignard reaktifi tepkimeye girmemiş başlangıç maddesiyle tepkime verir.



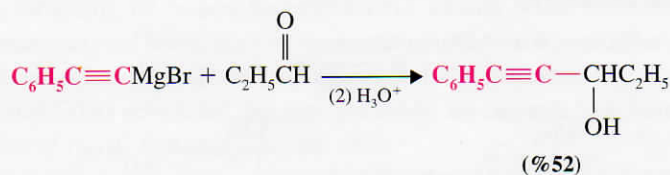
Tepkimeye yarıyan bir başka grubun etkinliğini maskelemek için bazen bir koruyucu grup kullanılabilir (Bkz Altbölümler 11.15C, 11.15D ve 12.10).

Bu, Grignard reaktifleri elde etmek istediğimizde; alkil halojenürler veya karbon-karbon ikili bağları, hidrojen içermeyen karbon-karbon üçlü bağları, eter bağları ve —NR₂ grupları içeren benzer organik halojenürlerle sınırlı kalacağımız anlamına gelir.

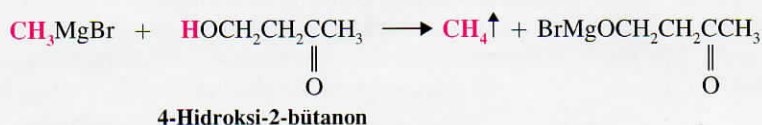
Grignard tepkimeleri asidik bileşiklere öyle duyarlıdır ki, bir Grignard reaktifi hazırlayacağımız zaman, düzeneğimizdeki nemi uzaklaştırmak için gerekli önlemleri almamız ve çözücü olarak susuz eter kullanmamız gereklidir.

Daha önce de gördüğümüz gibi, asetilenik hidrojenler Grignard reaktifleriyle tepkimeye girecek kadar asidiktir. Asetilenik Grignard reaktiflerini; uç alkinleri, alkil Grignard reaktifleriyle tepkimeye sokarak elde edebiliriz (Altbölüm 12.7A). Sonra bu asetilenik Grignard reaktiflerini başka sentezler için kullanırız.

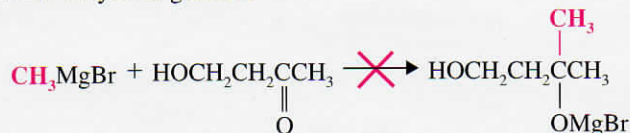
Örneğin,



Grignard sentezleri tasarladığımızda, Grignard reaktifinin bir asidik grup içeren aldehit, keton, epoksit veya esterle etkileştiğini düşünerek bu tür tepkimenin oluşumunu da önleyecek tedbirleri almalıyız. (Bir uç alkinle tasarlayarak uyguladığımız tepkime bunun dışındadır.) Eğer bu önlem alınmazsa Grignard reaktifi bir nükleofil olarak karbonil ya da epoksit karbonuyla tepkimeye gireceği yerde, bir baz olarak asidik hidrojenle tepkimeye girer. Örneğin, 4-hidroksi-2-bütanonu metilmagnezyum bromürle etkileştirdiğimizde, önce aşağıdaki tepkime meydana gelir.



Katılma tepkimesi meydana gelmez.



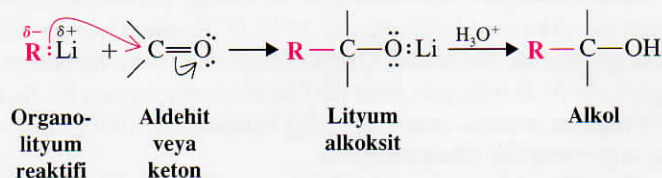
Eğer bir eşdeğer mol Grignard reaktifini gereksiz yere fazladan kullanarak katılma ürününü elde etmek istersek, 4-hidroksi-2-bütanonu iki eşdeğer mol Grignard reaktifiyle etkileştiririz ve bu şekilde karbonil grubuna katılma sağlanır.



Grignard reaktifi ucuz diğer reaktifler pahalı olduğunda, bu teknik bazen küçük ölçekli tepkimelerde kullanılır.

12.8C Lityum Reaktiflerinin Kullanılışı

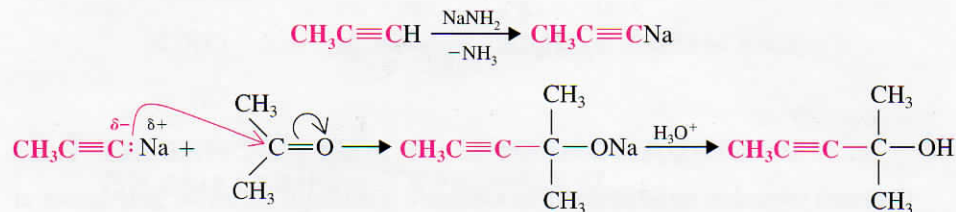
Organolityum reaktifleri (RLi), Grignard reaktiflerinininkiyle aynı yoldan karbonil bileşikleriyle tepkimeye girerek alkollerin elde edilişi için değişik bir yöntem sağlarlar.



Organolityum reaktiflerinin, Grignard reaktiflerinden bir miktar daha etkin olma avantajı vardır.

12.8D Sodyum Alkinürlerin Kullanılışı

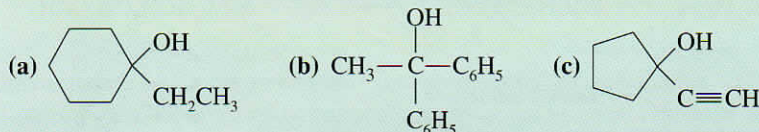
Sodyum alkinürler de aldehit ve ketonlarla tepkimeye girerek alkolleri oluştururlar. Aşağıda bir örnek verilmiştir.



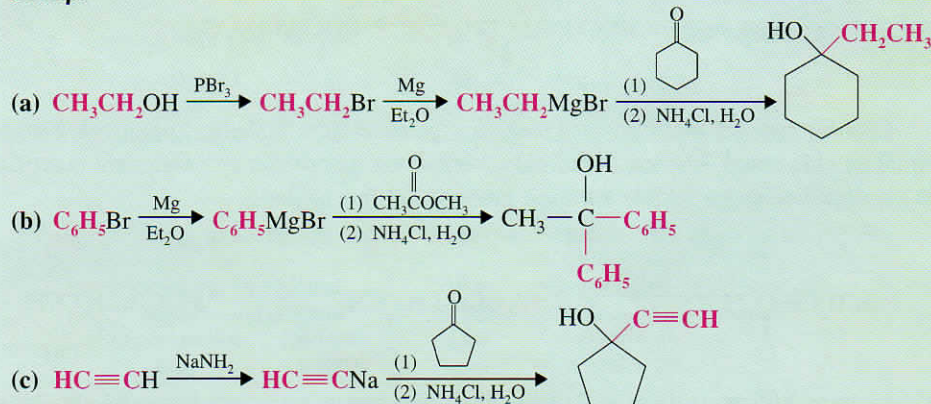
► Örnek Problem

Çok Basamaklı Bir Sentezin Gösterilişi

Altı veya daha az sayıda karbon atomu içeren hidrokarbonlar, organik halojenürler, alkoller, aldehitler, ketonlar ya da esterlerle başlayarak ve diğer gerekli reaktifleri de kullanarak, aşağıdakilerin her birinin sentezini tasarlayınız.

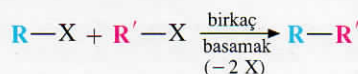


Cevap:



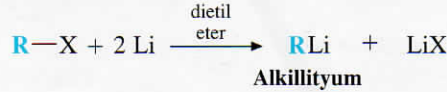
12.9 LITYUM DIALKİL KUPRATLAR: COREY – POSNER, WHITESIDES-HOUSE SENTEZİ

Organik halojenürlerden alkanların ve diğer hidrokarbonların sentezi için çok yönlü bir yöntem E. J. Corey (Harvard Üniversitesi), G. H. Posner (Johns Hopkins Üniversitesi) ve G. M. Whitesides (Harvard Üniversitesi) ile H. O. House (Georgia Teknoloji Enstitüsü) tarafından geliştirildi. Bu sentez, Grignard tepkimeleri ve Altbölüm 12.8’de tartışılan diğer tepkimelerde olduğu gibi daha ileri tepkimeler için yeni bir fonksiyonel grup yaratmamasına rağmen, toplam sentez, iki alkil halojenürün alkil gruplarının kenetlenmesine imkan sağlayarak bir alkan oluşturur.

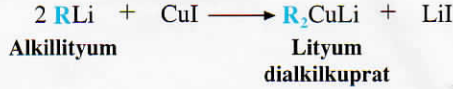


Nobel Komitesinin ifadesiyle “Batı dünyasında yüksek yaşam standardına ve sağlıklı yaşama katkıda bulunan” organik bileşiklerin sentezinde yeni yöntemler bulduğu için, 1990 yılında Corey, Nobel Kimya Ödülünü kazandı.

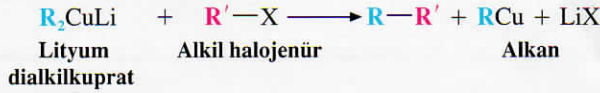
Bu kenetlenmeyi başarmak için, bir alkil halojenürü, lityum dialkilkuprata (R_2CuLi) dönüştürmemiz gerekir. Bu dönüşüm iki basamakta olur. Birincisinde, alkil halojenür bir eter çözücünde metalik lityumla etkileştirilerek bir alkillityuma, RLi , dönüştürülür.



Daha sonra alkillityum, bakır(I) iyodürle (CuI) etkileştirilir ve lityum dialkilkuprata dönüştürülür.



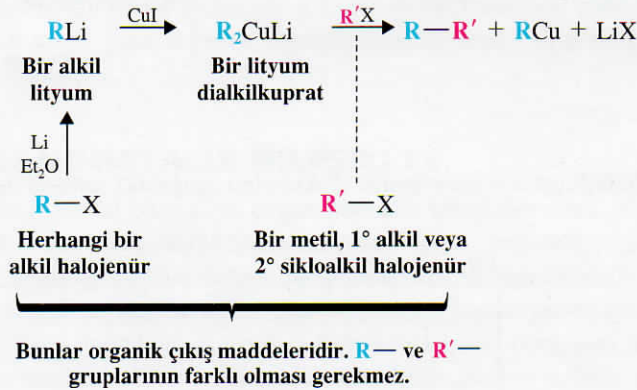
Lityum dialkilkuprat, ikinci bir alkil halojenürle ($R'-X$) etkileştirildiğinde lityum dialkilkupratın bir alkil grubu ile alkil halojenürün, $R'-X$, alkil grubu arasında kenetleme meydana gelir.



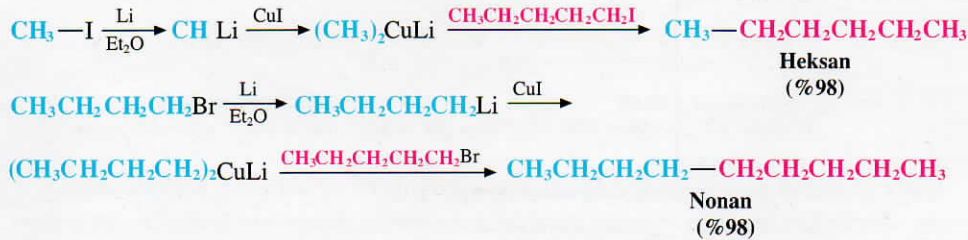
Son basamakta iyi bir verimle alkan oluşması için, alkil halojenür, $R'-X$, bir metil halojenür, bir birincil alkil halojenür veya bir ikincil sikloalkil halojenür olmalıdır.

Lityum dialkilkupratın alkil grubu metil, 1° , 2° veya 3° * olabilir. Ayrıca, kenetlenecek alkil gruplarının farklı olmaları gerekmez.

Bu alkan sentezinin genel şeması aşağıda gösterilmiştir.



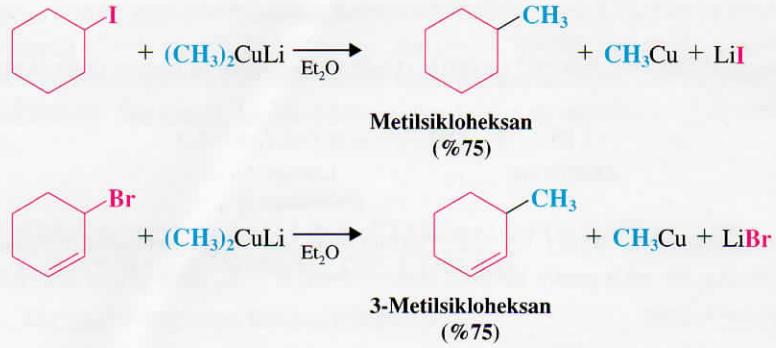
Aşağıdaki iki örneği, metil iyodür ve pentil iyodürden heksan sentezini ve bütül bromürle pentil bromürden nonan sentezini inceleyelim.



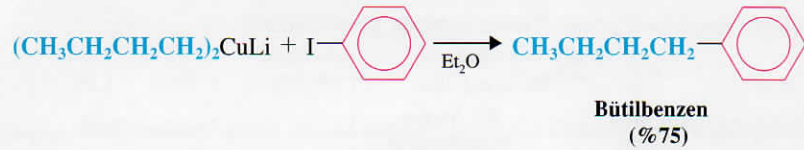
* R üçüncül olduğunda, burada incelemeyeceğimiz özel teknikler gerekir. Bu tepkimelerin tüm ayrıntıları için, Posner, G. H. Substitution Reactions Using Organocopper Reagents, *Organic Reactions*; Wiley, New York 1975, Vol 22, s. 253-400'e bakınız.

Lityum dialkilkupratlar ilk kez Henry Gilman (Iowa Eyalet Üniversitesi) tarafından sentezlenmişlerdir ve bu nedenle bunlara çoğu kez Gilman reaktifleri denir.

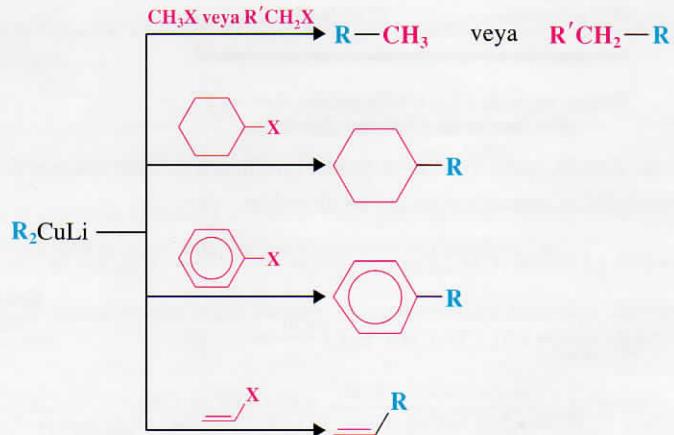
Lityum dialkilkupratlar diğer organik gruplarla da kenetlenirler. Lityum dimetilkupratın iki sikloalkil halojenürle kenetlenme tepkimesi aşağıda gösterilmiştir.



Lityum dialkilkupratlar fenil ve vinil halojenürlerle de kenetlenir. Fenil halojenürle yapılan senteze örnek olarak aşağıda bütilbenzen sentezi verilmiştir.



Lityum dialkilkupratın kenetlenme tepkimeleri aşağıdaki şemada özetlenmiştir.



Corey-Posner, Whitesides-House sentezinin mekanizması kapsamımız dışındadır; ancak Özel Konu H'de incelenen tiptedir.

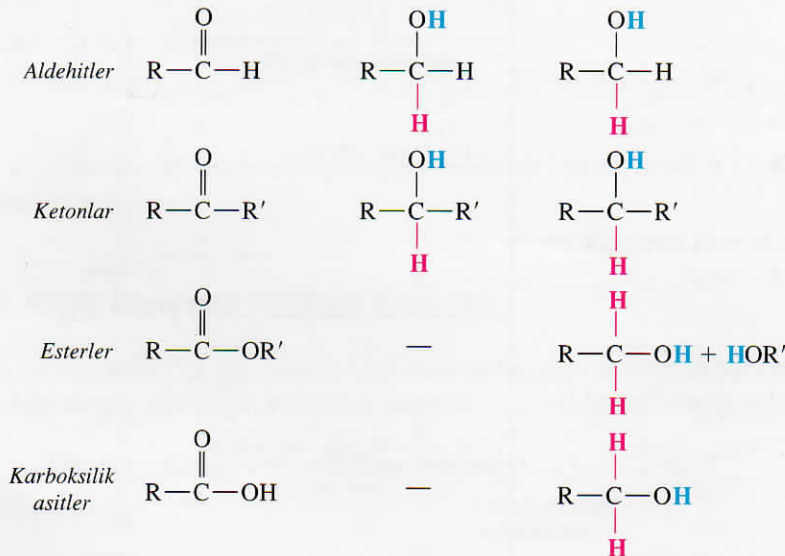
12.10 KORUYUCU GRUPLAR

Bir **koruyucu grup**, amaçlanan bir dönüştürme işleminde reaktantın gerekli tepkime koşullarına uyumsuz bir grup içermesi durumunda, yani amaçlanan tepkimeyle yarışan başka bir tepkime olduğunda kullanılır. Örneğin eğer Grignard reaktifinin bir alkol hidroksil grubu içeren bir alkil halojenürden elde edilmesi gerekiyorsa, ilk önce alkolün, Grignard reaktifi varlığında kararlı bir fonksiyonel gruba, örneğin bir ter-bütildimetilsilil etere (Altbölüm 11.15D) dönüştürülerek korunmasından sonra istenilen Grignard reaktifi elde edilebilir. Grignard tepkimesi gerçekleştirilebilir ve sonra silil eterin florür iyonlarıyla bölünmesiyle (Problem 12.25'e bakınız) alkol grubu serbest hale getirilebilir. Aynı yol, uyumsuz (tepkimedeki yarışan) bir grubun varlığında, bir organolityum reaktifi veya alkinür iyonu elde edilmesi gerektiğinde de kullanılabilir. Bundan sonraki bölümlerde, değişik tepkimeler sırasında diğer fonksiyonel grupları korumada kullanılabilen yöntemlerle karşılaşacağız (Altbölüm 16.7D).

Tepkimelerin Özeti

Bu bölümde incelenen tepkimelerin özetleri aşağıda verilmiştir. Özetlenen tepkimelerin ayrıntılı koşulları, bölüm içindeki incelendikleri kısımlarda bulunabilir.

I. İndirgeme Tepkimelerinin (Altbölüm 12.3) Genel Özeti



(Mavi renkle gösterilen hidrojenler, tepkime yürüyüşü sırasında su veya sulu asitler tarafından katılanlardır.)

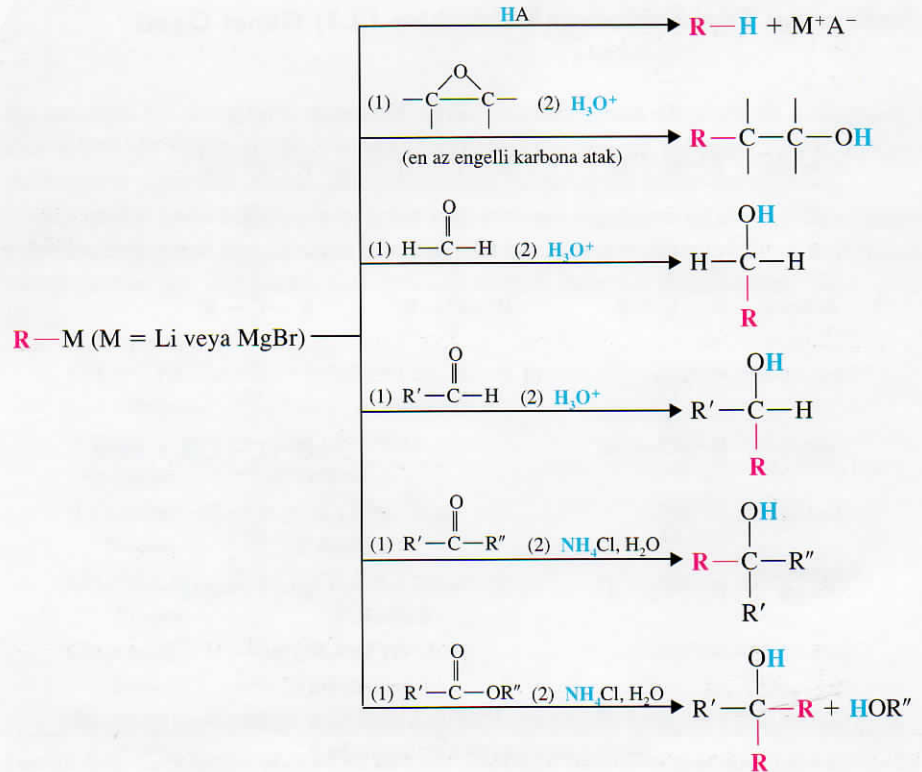
2. Yükseltgenme Tepkimelerinin (Alt bölüm 12.4) Genel Özeti

	Reaktant	PCC	H ₂ CrO ₄	KMnO ₄
Birincil alkoller	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
İkincil alkoller	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$
Üçüncül alkoller	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}'' \\ \\ \text{R}' \end{array}$	—	—	—

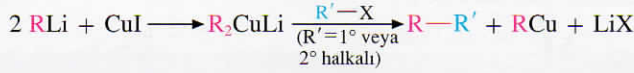
3. Organolityum ve Grignard Reaktiflerinin Oluşumu (Alt bölüm 12.6)



4. Grignard ve Organolityum Reaktiflerinin Tepkimeleri (Alt bölümler 12.7 ve 12.8)



5. Corey-Posner, Whitesides-House Sentezi (Altbölüm 12.9)



Anahtar Terimler ve Kavramlar

Yükseltgenme	Altbölümler 12.2 ve 12.4
Yükseltgen	Altbölüm 12.2
İndirgenme	Altbölümler 12.2 ve 12.3
İndirgen	Altbölümler 12.2 ve 12.3
Stereoseçimli tepkime	Altbölüm 12.3
Enantiyoseçimli tepkime	Altbölüm 12.3
Diastereoseçimli tepkime	Altbölüm 12.3
Prokiral merkez	Altbölüm 12.3
Koruyucu grup	Altbölümler 11.15C, 11.15D ve 12.10

12.11 İzobütil bromürün, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$, aşağıdaki reaktiflerin herbiriyle tepkimesi sonunda hangi ürün (veya ürünler) oluşabilir?

EK PROBLEMLER

(a) OH^- , H_2O (b) CN^- , etanol(c) $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (d) CH_3O^- , CH_3OH (e) Li , Et_2O , sonra $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, sonra NH_4Cl , H_2O (f) Mg , Et_2O , sonra $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, daha sonra H_3O^+ (g) Mg , Et_2O , sonra $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, sonra NH_4Cl , H_2O (h) Mg , Et_2O , sonra $\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$, sonra H_3O^+ (i) Mg , Et_2O , sonra $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, sonra NH_4Cl , H_2O (j) Li , Et_2O , sonra CH_3OH (k) Li , Et_2O , sonra $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

12.12 Etilmagnezyum bromürün $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr})$ aşağıdaki reaktiflerin her biriyle tepkimesinden hangi ürünlerin oluşmasını beklersiniz?

(a) H_2O (b) D_2O (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, sonra H_3O^+ (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$, sonra NH_4Cl , H_2O (e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, sonra NH_4Cl , H_2O (f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, sonra NH_4Cl , H_2O (g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, sonra $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3$, sonra H_3O^+

(h) Siklopentadien

* Yıldızla işaretlenmiş problemler “çözülmesi daha zor olan problemler”dir.

12.13 Propillityumun ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$), aşağıdaki reaktiflerin her biriyle tepkimesinden hangi ürünler meydana gelir?

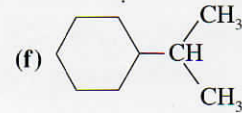
- | | |
|--|---|
| (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{O}$, sonra H_3O^+ | (d) Etanol |
| (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$, sonra NH_4Cl , H_2O | (e) CuI , sonra $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ |
| (c) 1-Pentin, sonra $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, sonra NH_4Cl , H_2O | (f) CuI , sonra siklopentil bromür |
| | (g) CuI , sonra (Z)-1-iyodopropan |
| | (h) CuI , sonra CH_3I |
| | (i) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ |

12.14 Aşağıdaki dönüşümleri uygulamak için hangi yükseltgen ya da indirgenleri kullanırsınız?

- (a) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$
 (b) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$
 (c) $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 (d) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
 (e) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

12.15 İzopropil alkolün, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, aşağıdaki ürünlere dönüştürüldüğü her bir sentezin tüm basamaklarını tasarlayınız.

- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$
 (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$
 (c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
 (d) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 (e) $\text{CH}_3\text{CHDCH}_3$



12.16 Aşağıdaki tepkimelerin her birisinden hangi organik ürünler elde edilir?

- (a) Metillityum + 1-bütin \longrightarrow
 (b) (a)'nın ürünü + sikloheksanon, sonra NH_4Cl , $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
 (c) (b)'nin ürünü + Ni_2B (P-2) ve $\text{H}_2 \longrightarrow$
 (d) (b)'nin ürünü + NaH , sonra $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3 \longrightarrow$
 (e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{NaBH}_4 \xrightarrow{\text{baz}}$
 (f) (e)'nin ürünü + mesil klorür $\xrightarrow{\text{baz}}$
 (g) (f)'nin ürünü + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \longrightarrow$
 (h) (g)'nin ürünü + LiAlH_4 , sonra $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

12.17 1-Pentanolün, aşağıda verilen bileşiklere nasıl dönüştürülebileceğini gösteriniz. (Gerekli inorganik reaktifleri kullanabilirsiniz ve bir bileşiğin sentezini birden fazla göstermeniz gerekmez.)

- | | |
|---|--|
| (a) 1-Bromopentan | (i) 2-Pentanon ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) |
| (b) 2-Penten | (j) Pentanoik asit ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) |
| (c) 2-Pentanol | (k) Dipentil eter (iki yol) |
| (d) Pentan | (l) 1-Pentin |
| (e) 2-Bromopentan | (m) 2-Bromo-1-penten |
| (f) 1-Heksanol | (n) Pentillityum |
| (g) 1-Heptanol | (o) Dekan |
| (h) Pentanal ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$) | (p) 4-Metil-4-nonanol |

12.18 Aşağıdaki her bir dönüşümün nasıl gerçekleştirilebileceğini gösteriniz.

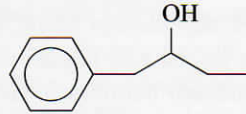
- (a) Feniletilen $\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
 (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 \longrightarrow$ 1-feniletanol

- (c) Feniletin \longrightarrow feniletan
 (d) Feniletan \longrightarrow 2-feniletanol
 (e) 2-Feniletanol \longrightarrow 4-fenilbütanol
 (f) 2-Fenilbütanol \longrightarrow 1-metoksi-2-feniletan

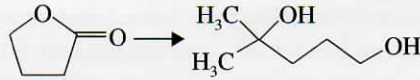
12.19 Kullanabileceğiniz dört karbon atomundan daha fazla karbon atomu içermeyen alkollere veya esterlere sahip olduğunuzu varsayarak, aşağıda verilen her bir bileşiği nasıl sentezleyebileceğinizi gösteriniz. Sentezin bir basamağında bir Grignard reaktifi kullanmalısınız. Eğer gerekirse oksiran ve bromobenzen kullanabilirsiniz; fakat gerekli olan diğer organik bileşiklerin nasıl sentezleneceğini göstermelisiniz. Gerekli olan çözücülere, yükseltgen ve indirgenler de dahil tüm inorganik reaktiflere sahip olduğunuzu varsayınız.

- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOC}_6\text{H}_5$ (e) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
 (b) 4-Etil-4-heptanol (f) 1-Propilsiklobütanol
 (c) 1-Siklobütil-2-metil-1-propanol (g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$ (h) 3-Bromo-3-fenilpentan

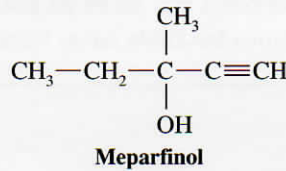
12.20 Aşağıda formülü verilen alkol, parfüm yapımında kullanılır. Bu alkolün, bromobenzen ve 1-bütenden sentezini gösteriniz.



12.21 Aşağıdaki sentezde bir Grignard reaktifinin nasıl kullanılacağını gösteriniz.



12.22 Dört veya daha az sayıda karbon atomu içeren bileşiklerle başlayarak, ılımlı bir hipnotik (uyku veren bileşik) olan rasemik meparfinolün sentezini tasarlayınız.

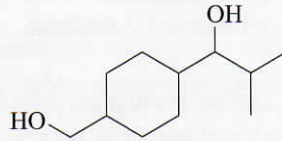


12.23 Oksiran (okasiklopropan) ve oksetan (okasiklobütan), Grignard reaktifleri ve organolityum bileşikleriyle tepkimeye girerek alkolleri oluşturdukları halde, tetrahidrofuran (okasiklopentan) o kadar istemsizdir ki bu bileşik organometalik bileşiklerin elde edilmesinde çözücü olarak kullanılabilir. Bu oksijen içeren heterohalkalı bileşiklerin etkinlik farklarını açıklayınız.

12.24 Bir Grignard reaktifinin aşağıdaki bileşiklerle tepkimesi sonunda oluşacak ürünleri tahmin ediniz.

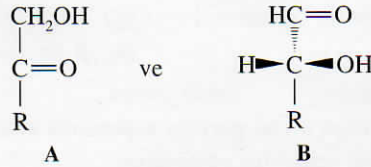
- (a) Dietil karbonat, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
 (b) Etil format, $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$

- *12.25** Aşağıdaki bileşiği 1-bromo-4-hidroksimetilsikloheksan ve gerekli diğer reaktiflerden elde etmek için bir Grignard sentezi tasarlayınız.



- *12.26** 2-Feniletanol, 1,2-difeniletanol, 1,1-difeniletanol, 2,2-difeniletanoik asit ($C_6H_5)_2CHCO_2H$) ve benzil 2-feniletanoatı ($C_6H_5CH_2CO_2CH_2C_6H_5$) birbirlerinden ayırdetmek için 1H NMR, ^{13}C NMR, ve IR spektroskopisinden nasıl yararlanabileceğinizi açıklayınız.

- 12.27** Sukroz (çay şekeri-sakkaroz) asit çözeltisiyle etkileştirildiğinde, bölünerek aşağıda görülen türden daha basit şekerleri oluşturur.



Daha sonra incelenecek nedenlerden dolayı, bu işlemlerin, sakkaroz gibi sakkaritlerle ilgili şekerlerin teşhisi için kullanılması durumunda analizden önce ürün karışımı çoğu kez sodyum borhidrürle etkileştirilir. Bu durum, başlangıç sakkaritlerin şeker yapı birimlerinin teşhisine ne gibi bir sınırlama getirir?

- *12.28** Bilinmeyen bir X bileşiği, infrared de $3200 - 3550\text{ cm}^{-1}$ de geniş bir soğurma bandı gösterir, fakat $1620-1780$ bölgesinde band vermez. Bileşik sadece C, H ve O içerir.

116 mg'lık bir örnek, metilmagnezyum bromürün aşırıyla etkileştirildiğinde, 20°C 'da ve 750 mmHg 'da civa üzerinde $48,7\text{ mL}$ metan gazı toplanmıştır.

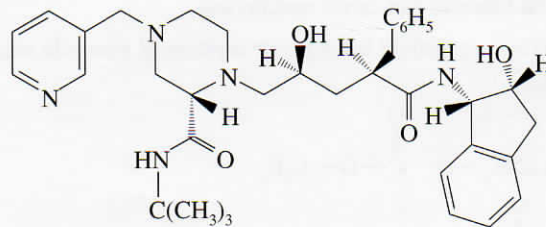
X bileşiğin kütle spektrumunda en yüksek kütleli pik (zor belirlenebiliyor) 116 m/z 'de ve başka bir parça piki de 98 'de gözlenmektedir.

Bu bulgular X in yapısı hakkında hangi bilgileri verir?



ÖĞRENME GRUBU PROBLEMLERİ

Crixivanın (Merck and Company'nin ümit veren HIV proteaz inhibitörü) halkalı olmayan merkezî kısmını sentezlemek istediğimizi varsayalım. Aşağıdaki iki problem, Crixivan sentezine ilişkin bazı kuramsal yolların tasarlanması amacıyla yöneltilmiştir.

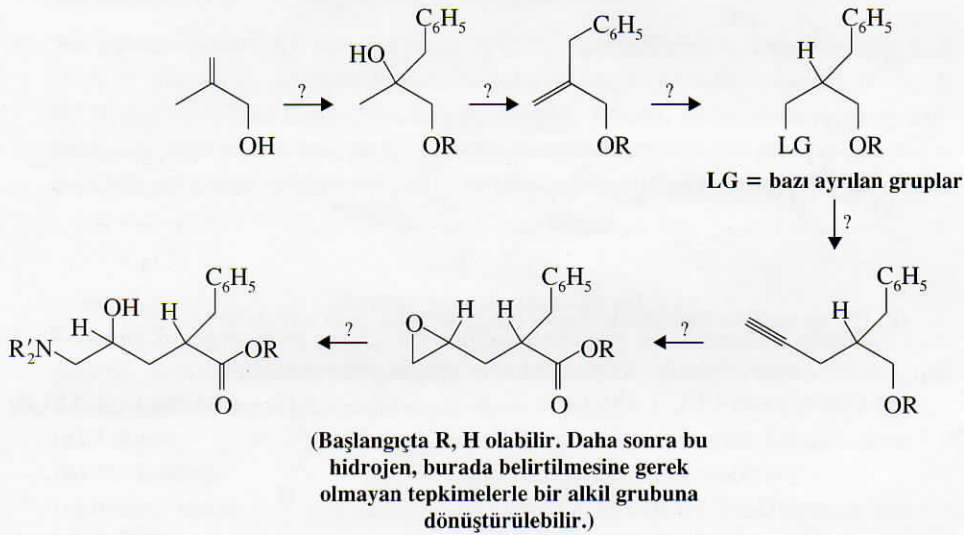


Crixivan

1. Crixivan sağdaki kısmının (aşağıda gösterilmiştir) rasemik alt birimini, sol taraftaki fonksiyonel grup içermeyen başlangıç maddesinden sentezleyiniz. Benzilik konumda (benzen halkasına bitişik bir sp^3 karbonu) seçimli olarak radikal ve karbokasyon ara ürünlerin oluşabileceğini göz önünde bulundurunuz.

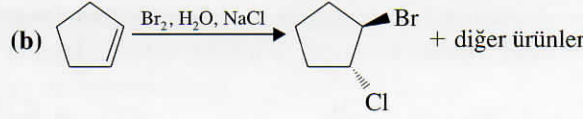
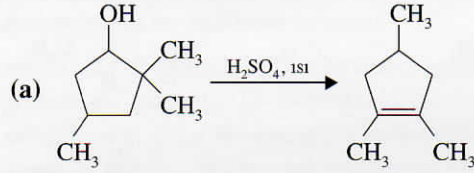


2. Crixivan'ın halkalı olmayan merkezî kısmının kuramsal sentezini açıklayan aşağıdaki tepkime dizisindeki soru işareti bulunan yerlere uygun bileşikleri ve reaktifleri yerleştiriniz. Aşağıda gösterilen bazı yapılar arasında birden fazla ara ürün olabileceğine dikkat ediniz.



Birinci Karma Problem Takımı

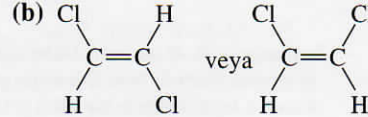
1. Aşağıdaki tepkimeler için akla yatkın mekanizmalar öneriniz.



(c) (b)'de verilen tepkimede başka hangi ürünler elde edilebilir?

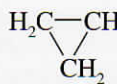
2. Aşağıda verilen bileşik çiftlerinde hangi bileşik daha polardır?

(a) CHCl_3 ya da CCl_4



(c) CH_3I ya da CH_3Br

3. Her biri aynı tür kimyasal bağ içerdiği halde BF_3 'ün dipol momenti sıfır, NF_3 'ünki ise 0,24 D'dir. Bu değerler molekül biçimleri hakkında hangi bilgiyi verir?

4. (a)  bileşiğinde karbon atomlarının melezleşme türü nedir?

(b) Beklenen melezleşme türü göz önüne alındığında, bu bileşiğin bağ açılarındaki olağandışılık nedir?

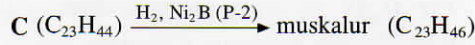
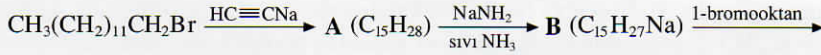
(c) Bu bileşiğin karbon-karbon bağının bölünme kolaylığı, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ bileşiğinkiyle karşılaştırıldığında nasıl bir sonuç beklersiniz?

5. Aşağıdaki değerler verilmiştir:

	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}=\text{C}$ bağ uzunluğu
$\text{C}-\text{Cl}$ bağ uzunluğu		1,76 Å	1,69 Å
$\text{C}=\text{C}$ bağ uzunluğu	1,34 Å		1,38 Å
$\text{C}-\text{Cl}$ bağ uzunluğu		1,54 Å	
Dipol moment	0	2,05 D	1,44 D

Aşağıdakileri açıklamak için rezonans kuramını kullanınız: (a) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ bileşiğindeki $\text{C}-\text{Cl}$ bağının, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ bileşiğinden daha kısa olması, (b) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ bileşiğindeki $\text{C}=\text{C}$ bağının, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ bileşiğinden daha uzun olması, (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ bileşiğinin dipol momentinin, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ bileşiğininkinden daha büyük olması.

6. Kara sineğin cinsel çekici feromonu olan “muskalür” un sentezi aşağıda verilmiştir. Her bir ara ürünün ve muskalürün yapısını belirtiniz.



7. 2,3-Difenil-2-bütenin diastereomerlerinin yapılarını yazınız ve her diastereomeri (*E*) ya da (*Z*) olarak belirleyiniz. Bu diastereomerlerden birinin palladyum katalizörü kullanarak hidrojenlenmesi, bir rasemik karışım oluşturur; diğerinin benzer tepkimesi sonunda bir mezo bileşik meydana gelir. Bu denemelere dayanarak hangi diastereomerin (*E*) ve hangisinin (*Z*) olduğunu belirtiniz.

8. Bir hidrokarbonun (A), molekül formülü C_7H_{10} ’dur. Katalitik hidrojenlemeyle A, B (C_7H_{12}) bileşiğine dönüştürülüyor. Soğuk ve bazik KMnO_4 çözeltisiyle A, C ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$) bileşiğine dönüşüyor. Bazik çözeltide KMnO_4 ile ısıtıldıktan sonra asitlendirildiğinde hem A hem de C, 1,3-siklopentandikarboksilik asidin (aşağıdaki yapıya bakınız) mezo şeklini oluşturur. A-C bileşiklerinin yapı formüllerini bulunuz.



1,3-Siklopentandikarboksilik asit

9. Propinle başlayarak ve gerekli olan diğer reaktifleri de kullanarak aşağıdaki bileşiklerin nasıl sentezlendiğini gösteriniz. Problemin daha önceki şıklarında uyguladığınız basamakların tekrarlanmasına gerek yoktur.

- | | |
|---------------------------|---|
| (a) 2-Bütün | (g) 2-Bromobütan (rasemik karışım olarak) |
| (b) <i>cis</i> -2-Büten | (h) (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-2,3-Dibromobütan |
| (c) <i>trans</i> -2-büten | (i) (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)- ve (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-2,3-Dibromobütan (rasemik karışım olarak) |
| (d) 1-Bütün | (j) <i>mezo</i> -2,3-Bütandiol |
| (e) 1,3-Bütadien | (k) (<i>Z</i>)-2-Bromo-2-büten |
| (f) 1-Bromobütan | |

10. 2-Metilbütanın bromlanması sonunda molekül formülü $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ olan temel bir ürün oluşur. Bu ürün nedir? Bu bileşikten aşağıdaki bileşiklerin her birinin nasıl sentezlendiğini gösteriniz. (Daha önceki şıklarda uygulanan basamakların tekrarlanmasına gerek yoktur.)

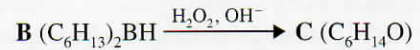
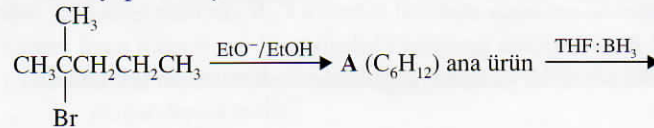
- | | |
|--------------------------|---|
| (a) 2-Metil-2-büten | (h) 1-İyodo-3-metilbütan |
| (b) 2-Metil-2-bütanol | |
| (c) 3-Metil-2-bütanol | |
| (d) 3-Metil-1-bütün | (i) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ ve $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| (e) 1-Bromo-3-metilbütan | |
| (f) 2-Kloro-3-metilbütan | (j) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ |
| (g) 2-Kloro-2-metilbütan | |

11. Molekül formülü C_6H_{14} olan bir alkan (A), klorla tepkimeye girerek molekül formülü $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ olan B, C ve D bileşiklerini oluşturmaktadır. Bunlardan sadece C ve D etanolde sodyum etoksitle dehidrohalojenlenmeye uğrayarak bir alken oluştur-

maktadır. Ayrıca **C** ve **D** aynı alkeni, **E** (C_6H_{12}) vermektedir. **E**'nin hidrojenlenmesiyle **A** oluşmaktadır. **E** HCl ile etkileştirildiğinde **B**, **C** ve **D**'nin izomeri olan bir bileşik (**F**) meydana gelmektedir. **F**, Zn ve asetik asitle etkileştirildiğinde **A**'nın izomeri olan bir bileşik (**G**) oluşmaktadır. **A–G** bileşiklerinin yapılarını belirleyiniz.

12. **A** bileşiği (C_4H_6) platin katalizör varlığında hidrojenle tepkimeye sokulduğunda bütan oluşmaktadır. **A** bileşiği CCl_4 de Br_2 ile ve $KMnO_4$ çözeltisiyle tepkime vermektedir. **A**'nın IR spektrumunda $2200-2300\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bir soğurma gözlenmemektedir. Hidrojen ve Ni_2B (P-2 katalizörü) ile etkileştirildiğinde **A**, **B** bileşiğine (C_4H_8) dönüşmektedir. **B**, OsO_4 ve ardından $NaHSO_3$ ile etkileştirildiğinde $C(C_4H_{10}O_2)$ 'ye dönüşmektedir. **C** bileşiği enantiyomerlerine ayrılamamıştır. **A–C** bileşiklerinin yapılarını gösteriniz.
13. *mezo*-2,3-Dibromobütan etanolde potasyum iyodürle etkileştirildiğinde, dehalojenlenme meydana gelir. Ürün, *trans*-2-bütendir. 2,3-Dibromobütanın her iki enantiyomerik şeklinin aynı şekilde dehalojenlenmesiyle *cis*-2-büten oluşur. Bu sonuçlara mekanizmalı bir açıklama getiriniz.
14. *mezo*-1,2-Dibromo-1,2-difeniletanın etanolde sodyum etoksit etkisiyle dehidrohalojenlenmesi sonunda (*E*)-1-bromo-1,2-difeniletan meydana gelir. 1,2-Dibromo-1,2-difeniletanın diğer iki enantiyomerik şeklinin aynı şekilde dehidrohalojenlenmesi sonunda da (*Z*)-1-bromo-1,2-difeniletan oluşmaktadır. Bu sonuçları açıklayınız.
15. 1-*ter*-Bütilsikloheksenin aşağıda verilen reaktiflerle tepkimesi sonunda oluşacak ürünlerin konformasyonel yapılarını yazınız. Eğer ürün bir rasemik karışımsa, bunu da belirtmelisiniz.
 - (a) Br_2 , CCl_4
 - (b) OsO_4 ; sonra $NaHSO_3$ çözeltisi
 - (c) $C_6H_5CO_3H$, sonra H_3O^+ , H_2O
 - (d) $THF: BH_3$, sonra H_2O_2 , OH^-
 - (e) $THF-H_2O$ içinde $H_2(OAc)_2$; sonra $NaBH_4$, OH^-
 - (f) Br_2 , H_2O
 - (g) ICl
 - (h) O_3 , sonra Zn , $HOAc$ (konformasyonel yapılar gerekli değildir)
 - (i) D_2 , Pt
 - (j) $THF: BD_3$; sonra CH_3CO_2T

16. **A–C** yapılarını yazınız.



17. (*R*)-3-Metil-1-penten aşağıda verilen reaktiflerle ayrı ayrı etkileştiriliyor ve her işlem sonunda ürünler ayrımsal damıtmayla ayrılıyor. Her kısmındaki bileşenlerin formüllerini yazınız ve her kısmın optikçe aktif olup olmadığını belirtiniz.
 - (a) Br_2 , CCl_4 $THF: BH_3$, sonra H_2O_2 , OH^-
 - (b) H_2 , Pt (e) $Hg(OAc)_2$, $THF-H_2O$, sonra $NaBH_4$, OH^-
 - (c) OsO_4 , sonra $NaHSO_3$ (f) Magnezyum perftalat, sonra H_3O^+ , H_2O
18. **A** Bileşiği ($C_8H_{15}Cl$), bir rasemik karışım şeklinde bulunmaktadır. **A**, Br_2 / CCl_4 veya $KMnO_4$ çözeltisiyle tepkimeye girmemektedir. **A** bileşiği çinko ve asetik asitle

tepkimeye sokulup, ardından karışım gaz kromatografisiyle ayrıldığında iki kısım (**B** ve **C**) elde edilmektedir. Her iki kısmın bileşenlerinin molekül formülü de C_8H_{16} 'dır. **B** kısmı bir rasemik karışım içermekte ve enantiyomerlerine ayrılabilir. **C** kısmı enantiyomerlere ayırlanamamaktadır. **A**, etanolde sodyum etoksitle tepkimeye sokulduğunda **D** bileşiğine (C_8H_{14}) dönüşmektedir. **D**'nin bir platin katalizör kullanılarak hidrojenlenmesiyle **C** meydana gelmektedir. **D** ozonlanıp, ardından çinko ve suyla etkileştirildiğinde aşağıdaki bileşik oluşmaktadır.



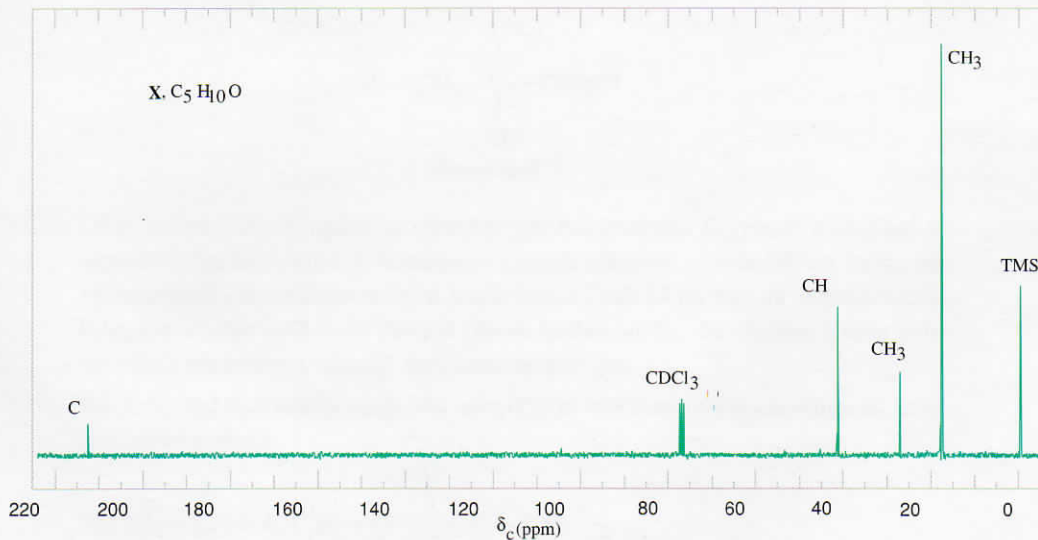
A, **B**, **C** ve **D** bileşikleri için stereokimyalarını da belirten uygun yapılar yazınız.

19. Aşağıdaki spektroskopik verilere sahip bileşiğin yapısını aydınlatınız. Verileri, önerdiğiniz yapıyla ilişkilendiriniz.

MS (m/z): 120, 105 (temel pik), 77

^1H NMR (l): 7,2–7,6 (ç, 5H), 2,95 (yedili, 1H), 1,29 (i, 6H)

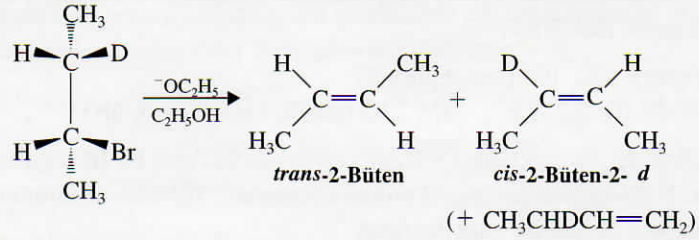
20. **X** Bileşiği ($C_5H_{10}O$), yaklaşık 1710 cm^{-1} civarında kuvvetli bir İR soğurma piki vermektedir. **X** Bileşiğinin genişband proton eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumu Şekil 1'de görülmektedir. **X** için bir yapı öneriniz.
21. 1,2,3,4,5,6-Heksaklorosikloheksanın dokuz stereoizomeri vardır. Bu izomerlerin yedisi mezo bileşik ve ikisi bir enantiyomer çiftidir. (a) Tüm stereoizomerlerin yapılarını yazınız; mezo şekilleri ve enantiyomer çifti işaretleyiniz. (b) Bu stereoizomerlerden birisi, diğerlerinden çok daha yavaş E2 tepkimesi verir. Bu hangi izomerdir ve neden bu kadar yavaş E2 tepkimesi verir?
22. 2-Metilbütanın florlanması, daha ileri florlanmış ürünlere ilave olarak, molekül formülü $C_5H_{11}F$ olan bir ürün karışımı verir. (a) Stereokimyayı da dikkate alarak, molekül formülü $C_5H_{11}F$ olan kaç farklı izomerin oluşmasını beklersiniz? (b) $C_5H_{11}F$



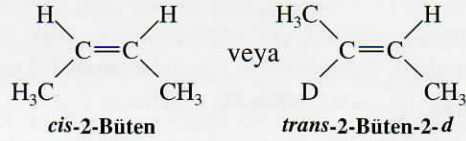
Şekil 1 **X** Bileşiğinin genişband proton eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumu (Problem 20). DEPT ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen bilgiler, her bir pikin yanında verilmiştir.

izomerleri karışımı ayrımsal damıtmaya tabi tutulduklarında, kaç kısmın elde edilmesini beklersiniz? (c) Hangi optikçe inaktif olabilir? (d) Hangisi enantiyomerlerine ayrılabilir?

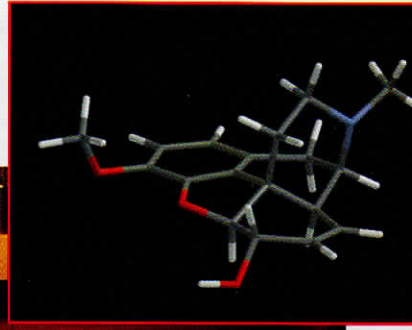
23. (R)-2-Florobütanın florlanmasıyla molekül formülü $C_4H_8F_2$ olan bir izomer karışımı meydana gelir. (a) Kaç farklı izomerin oluşmasını beklersiniz? (c) Bu kısımların hangileri optikçe aktif olabilir?
24. 1,3-di-*sek*-Bütilsikloheksanın iki optikçe inaktif (yarılamayan) şekli vardır. Bunların yapılarını yazınız.
25. Aşağıdaki döteryümla işaretlenmiş izomer, ayrılma tepkimesine uğratıldığında *trans*-2-büten ve *cis*-2-büten-2-*d* oluşturur (bir miktar da 1-büten-3-*d* oluşur).



Aşağıdaki bileşikler oluşmaz:



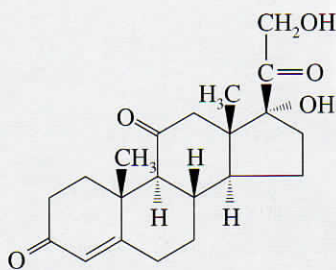
Sonuçları açıklayınız.



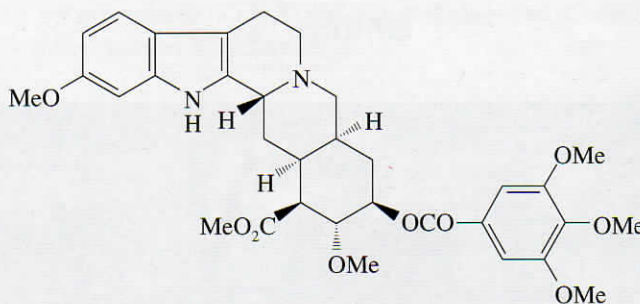
Konjuge Doymamış Sistemler

Sentetik Moleküllerde Nobel Ödüllüleri

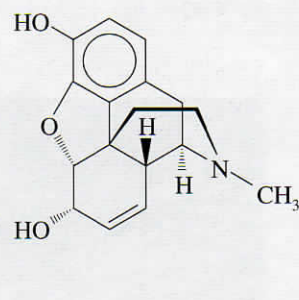
Organik kimyacılar için bir çok organik molekülün sentezi çok büyük hedefler arasında yer almıştır. Bu bileşiklerin her birinin sentezi aynı soydaki maddelerin senteziyle aynı genel tepkimeyle gerçekleşir. Bu genel tepkime görünüş bakımından aldatıcı bir şekilde basit, fakat başarılması bakımından oldukça zordur. Halkalı olmayan bileşiklerden tek bir stereoözü basamakla, dörde kadar yeni stereomerkeze sahip olabilecek altı üyeli halka elde edilebilir. Bu süreç başka işlevsilleğe geçişte kullanılabilecek ikili bağ da oluşturabilir. Bu bölümde daha sonra incelenecek olan Diels Alder tepkimesi bu tür bir tepkimeye örnek olarak verilebilir. Bu tepkimeyi geliştirdikleri için Otto Diels ve Kurt Alder 1950’de Kimya Nobel Ödülünü kazandılar.



Kortizon



Reserpin



Morfin

Diels – Alder tepkimesi kullanılarak sentezlenen moleküllerden morfin (yukarıda ve fotoğrafta), birçok cerrahi operasyon sonrası kullanılan yatıştırıcı (M. Gates); reserpin (yukarıda), klinik olarak kullanılan bir yüksek tansiyon önleyici (R. B. Woodward); kolesterol, vücuttaki bütün steroidlerin başlatıcısı; kortizon (yukarıda), iltihap önleyici madde (her ikisi de R. B. Woodward tarafından); hormon ailesinin üyelerinden prostoglandinler $F_2\alpha$ ve E_2 (Altbölüm 13.11D), kan basıncını ayarlayan, kas kasılmasını kolaylaştıran ve iltihap önleyici (E. J. Corey); Vitamin B_{12} (Altbölüm 4.20), kan ve sinir hücrelerinin üretiminde bir madde (A. Eschenmoser ve R. B. Woodward) ve bu kitabın kapağında yer alan Faksol güçlü bir kanser kemoteropi maddesi (K. C. Nicolaou) olarak kullanılırlar. Bu liste sadece büyük sentetik başarıların bir tekrarıdır, fakat Diels – Alder tepkimesi kullanılarak sentezi başılamayan başka birçok molekül vardır. Bu moleküllerin her birinin sentezinin Nobel ödülüne aday olduğu söylenebilir.

13.1 Giriş

13.2 Allilik Yer Değiştirme ve Allil Radikali

13.3 Allil Radikalinin Kararlılığı

13.4 Allil Katyonu

13.5 Rezonans

Kurallarının Özeti

13.6 Alkadienler ve Doymamışlığı Fazla Olan Hidrokarbonlar

13.7 1,3-Bütadien: Elektron Delokalizasyonu

13.8 Konjuge Dienlerin Kararlılığı

13.9 Ultraviyole-Görünür

Bölge Spektroskopisi

13.10 Konjuge Dienlere

Elektrofilik Atak: 1,4

Katılması

13.11 Diels-Alder

Tepkimesi: Dienlerin 1,4-Siklokatılma Tepkimeleri

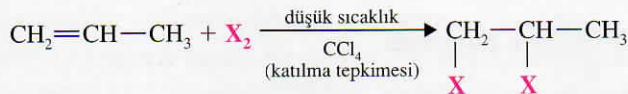
13.1 GİRİŞ

Bölüm 8'de alkenlerin tepkimelerini incelerken doymamış bileşiklerin kimyasını anlamada π bağının ne kadar önemli olduğunu görmüştük. Bu bölümde doymamış bileşiklerin özel bir grubunu inceleyeceğiz ve molekülün önemli kısmının yine π bağı olduğunu göreceğiz. Burada, **ikili bağa bitişik atomunda p orbitali taşıyan türleri** ele alacağız. p Orbitali, allil radikalinde ($CH_2 = CH - CH_2\cdot$) olduğu gibi tek bir elektron içeren bir orbital (Altbölüm 13.2); allil katyonunda ($CH_2 = CHCH_2^+$) olduğu gibi boş bir p orbitali (Altbölüm 13.4); veya 1,3-bütadiende ($CH_2 = CH - CH = CH_2$) olduğu gibi diğer ikili bağın p orbitali olabilir (Altbölüm 13.7). Ayrıca, ikili bağa bitişik bir atomda bir p orbitaline sahip olanlarda π bağının iki çekirdekten daha geniş bir alana yayıldığını göreceğiz.

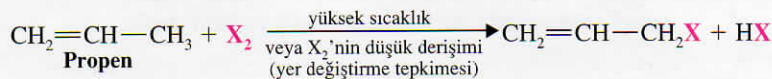
İkili bağa komşu bir atomda bir p orbitaline sahip sistemler–delokalize (dağılmış) π bağlı moleküller–**konjuge doymamış sistemler** olarak adlandırılırlar. Bu olay **konjuge olma** olarak isimlendirilir. Göreceğimiz gibi, konjugasyon bu sistemlere değişik özellikler verir. Örneğin, konjuge radikal, iyon veya moleküllerin, konjuge olmayanlardan daha kararlı olduğunu göreceğiz. Bunu allil radikali, allil katyonu ve 1,3-bütadien ile anlatacağız. Konjuge moleküllerin elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölgesinde enerji soğurduğunu (Altbölüm 13.9), ve bunun için UV – Vis spektroskopisini kullanabileceğimizi göreceğiz. Konjugelenme; moleküllerin, alışılmamış tepkimeler vermesine sebep olur. Bu tepkimelerden biri de halkalı bileşikler oluşturan Diels – Alder tepkimesidir (Altbölüm 13.11).

13.2 ALLİLİK YER DEĞİŞTİRME VE ALLİL RADİKALI

Propen, brom veya klor ile düşük sıcaklıkta tepkimeye girdiğinde, tepkime, olağan olarak ikili bağa halojenin katılması şeklinde gerçekleşir.



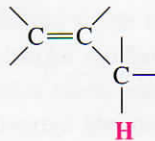
Bununla birlikte, propen, klor veya bromla çok yüksek sıcaklıklarda veya halojenin derişiminin çok az olduğu şartlar altında tepkimeye girerse oluşan tepkime bir **yer değıştirmedir**. Bu iki örnek, şartların değıştirilmesiyle bir organik tepkimenin yönünün basitçe nasıl değıştirilebileceğini gösterir. (Deneysel sonuçlar aynı zamanda bir tepkimenin şartlarının dikkatli bir şekilde belirlenmesinin gerektiğini göstermektedir.)



Bu yer değıştirmede, bir halojen atomu propenin metil grubunun hidrojen atomlarından biri ile yer değıştirir. Bu hidrojen atomları **allilik hidrojen atomları** olarak adlandırılır ve bu yer değıştirme tepkimesi bir **allilik yer değıştirme** olarak bilinir.



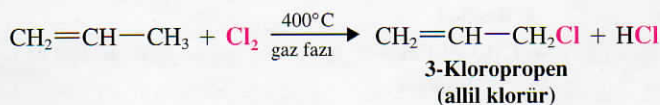
Bir ikili bağa bitişik herhangi bir doymuş karbon atomunun hidrojen atomlarına *allilik* hidrojen atomları denir.



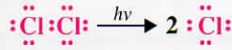
Bir allilik hidrojen atomunun yer değıştirdiği herhangi bir tepkime bir *allilik yer değıştirme* olarak isimlendirilir.

13.2A Allilik Klorlama (Yüksek Sıcaklık)

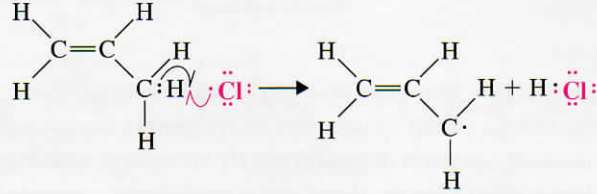
Propen ve klor 400°C'da gaz fazında tepkimeye girdiğinde propen, allilik klorlamaya uğrar. Allil klorür sentezi için kullanılan bu yöntem "Shell İşlemi" olarak adlandırılır.



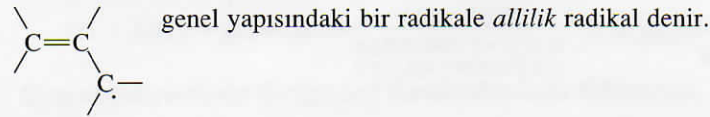
Allilik yer değıştirmenin mekanizması Bölüm 10'da gördüğümüz alkanların halojenlenmesi için verilen zincir mekanizmasının aynısıdır. Zincir-başlama basamağında, klor molekülü klor atomlarına ayrışır.

Zincir-Başlama Basamağı

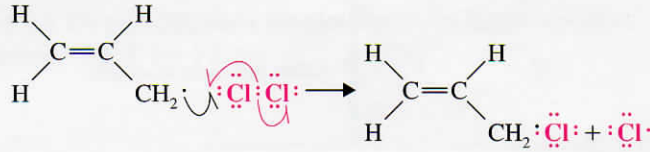
Birinci zincir-gelişme basamağında klor atomu allilik hidrojen atomlarının birini çıkarır.

Birinci Zincir-Gelişme Basamağı**Allil radikali**

Bu basamakta oluşan radikal, **allil radikali** olarak adlandırılır.

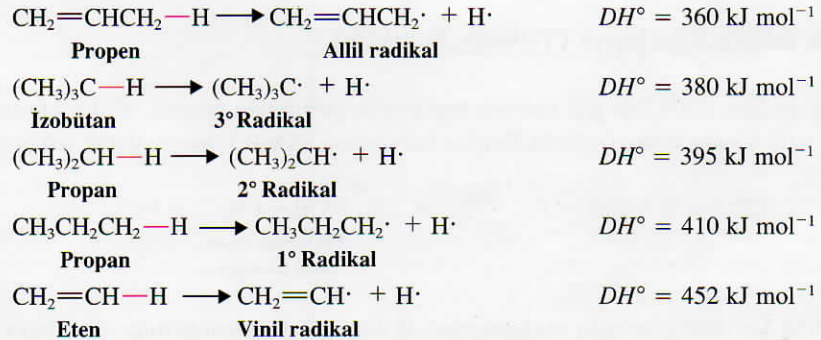


İkinci zincir-gelişme basamağında allil radikali bir klor molekülü ile tepkimeye girer.

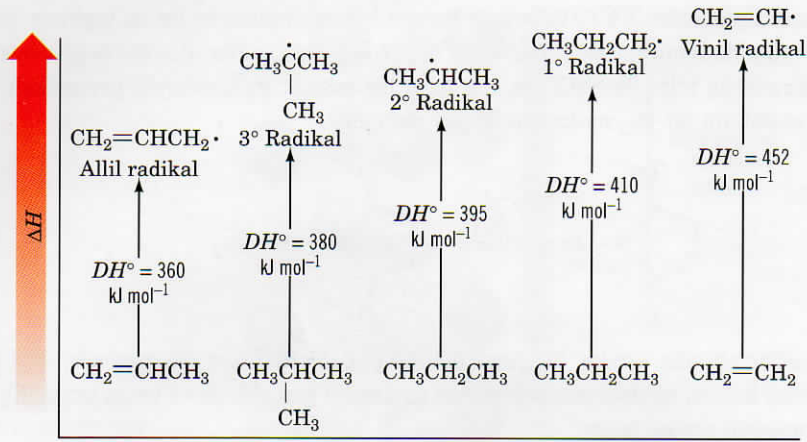
İkinci Zincir-Gelişme Basamağı**Allil klorür**

Bu basamak bir allil klorür molekülü ve bir klor atomunun oluşması ile sonuçlanır. Bu klor atomu ilk zincir-gelişme basamağının tekrarlanmasına yol açar. Zincir tepkimesi, radikallerin tükendiği olağan zincir-sonlanma basamağına kadar devam eder.

Bir allilik karbon-hidrojen bağının bağ ayrışma enerjisini inceler ve diğer karbon-hidrojen bağlarının bağ ayrışma enerjileri ile karşılaştırsak, propenin allilik hidrojen atomlarındaki yer değiştirme tepkimesinin nedeni daha iyi anlaşılacaktır (bkz. çizelge 10.1).

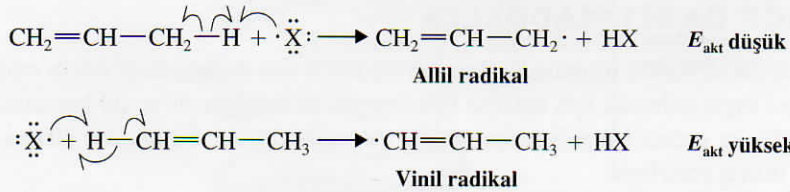


Propenin bir allilik karbon-hidrojen bağının, izobütanın üçüncül karbon-hidrojen bağından bile daha kolay ve vinilik karbon-hidrojen bağından çok çok daha kolay kırıl-



Şekil 13.1 Allil radikalının 1°, 2°, 3°, ve vinil radikalleri ile karşılaştırılmış bağıl kararlılıkları. (Radikallerin kararlılığı her birinin oluştuğu hidrokarbona bağlıdır ve toplam kararlılık sırası allil > 3° > 2° > 1° > vinil şeklindedir).

dığı görülmektedir.

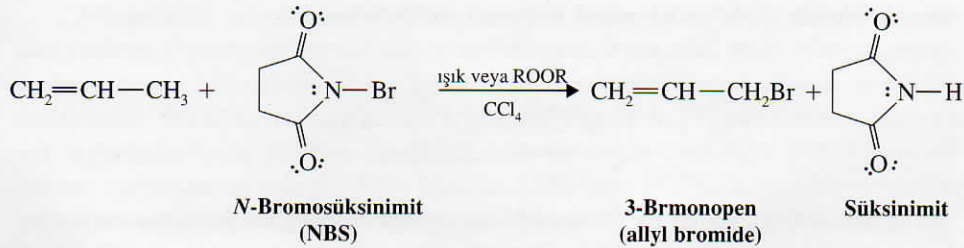


Bir allilik karbon-hidrojen bağının kolay kırılması birincil, ikincil, üçüncül ve vinitik serbest radikallere göre allil radikalının *daha kararlı* olduğunu gösterir (Şekil 13.1).

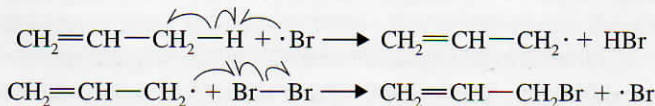
Bağıl kararlılık allilik veya allil > 3° > 2° > 1° > vinil veya vinitik

13.2B N-Bromosüksinimit ile Allilik Bromlama (Düşük Br₂ Derişimi)

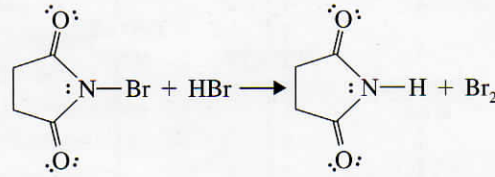
Propen, peroksitler veya ışık varlığında CCl₄ içerisinde N-Bromosüksinimit (NBS) ile etkileştirildiğinde allilik bromlama meydana gelir.



Tepkime az miktarda Br·'un oluşumuyla başlatılır (muhtemelen NBS'deki N—Br bağının ayrışması ile oluşur). Bu tepkimenin başlıca gelişme basamakları, allilik klorlama için olanın aynısıdır (Altbölüm 13.2A).



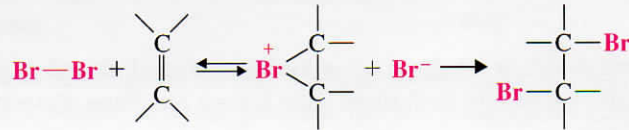
N-Bromosüksinimit CCl_4 'te hemen hemen hiç çözünmez ve bu da tepkime karışımındaki brom derişiminin sabit, fakat çok düşük olmasını sağlar. Bu, yer değiştirme tepkimesinde oluşan HBr ile NBS 'nin çok hızlı bir şekilde tepkimesiyle gerçekleşir. Her bir HBr molekülü bir Br_2 molekülü ile yer değiştirir.



Bu şartlar altında, *apolar bir çözücüde ve çok düşük brom derişiminde*, ikili bağa çok az brom katılır; böylece yer değiştirme tepkimesi gerçekleşir ve brom bir allilik hid-rojen atomunun yerine geçer.

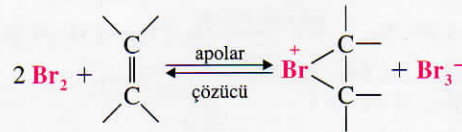
İSTEğE BAğLI MADDELER

Niçin düşük derişimli bromun katılma yerine allilik yer değiştirmeyi tercih ettiğini sor-malıyız? Bunu anlamak için katılma mekanizmasını hatırlamalı ve ilk basamakta brom molekülünün sadece bir atomunun *tersinir (dönüşümlü) bir basamakta* alkene bağlan-dığına dikkat etmeliyiz.



Diğer atom (şimdi bromür iyonu) ikinci basamakta bağlanır. şimdi, eğer brom derişimi düşük olursa, ilk basamaktaki denge sola doğru ilerleyecektir. Üstelik, bromonyum iyo-nu oluştuğu zaman bile, etrafında bromür iyonu bulunma olasılığı da düşüktür. Bu iki etken katılmayı yavaşlatır, bu yüzden de allilik yer değiştirme başarılı bir şekilde katıl-mayla yarışır.

Apolar bir çözücü kullanılması da katılmayı yavaşlatır. İlk basamakta oluşan bro-mr iyonlarını saracak (ve böylece onu kararlı kılacak) polar moleküller bulunmadığı zaman, bromür iyonu yedek olarak bir brom molekülünü kullanır:



Bu da demektir ki, apolar bir çözücüdeki hız eşitliği broma göre ikinci derecedendir,

$$\text{hız} = k [\text{C}=\text{C}] [\text{Br}_2]^2$$

ve düşük brom derişimi katılma hızını yavaşlatmada daha kesin bir etkiye sahiptir.

Yüksek sıcaklığın niçin katılmaya göre, allilik yer değiştirmeyi yeğlediğini anlamak için dengedeki entropi değişiminin etkisini göz önüne almak gerekir (Altbölüm 3.9). Ka-tılma tepkimesi, iki molekülün birleşmesi sebebiyle, ek bir negatif entropi değişimine sahiptir. Düşük sıcaklıklarda, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 'daki $T\Delta S^\circ$ terimi, ΔH° terimini uy-

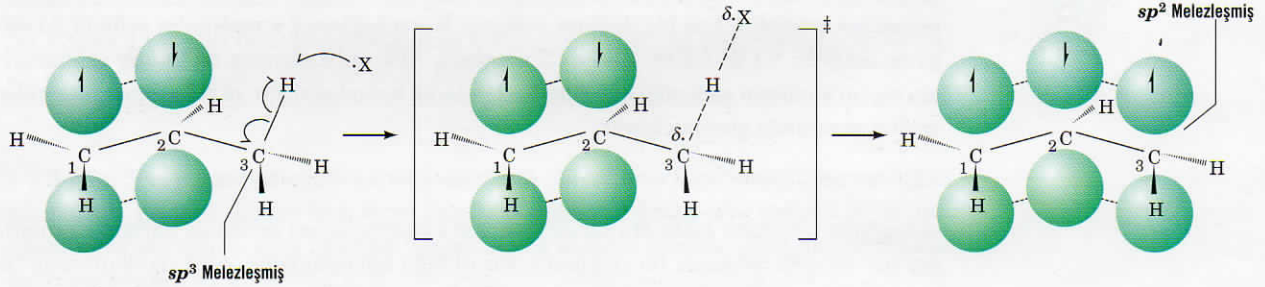
gun şekilde karşılamak için yeterince büyük değildir. Fakat sıcaklık arttırıldığında, $T\Delta S^\circ$ terimi daha belirleyici hale gelir, ΔG° daha pozitif olur, ve denge daha istemsiz olur.

13.3 ALLİL RADİKALİNİN KARARLILIĞI

Allil radikalının kararlılığının açıklaması, moleküler orbital teorisi veya rezonans teorisiyle yapılabilir (Altbölüm 1.8). Her iki yaklaşım bize birazdan göreceğimiz gibi allil radikalının eşdeğer tanımlarını verir. Moleküler orbital yaklaşımı hayalimizde canlandırma bakımından da kolaydır, bu yüzden onunla başlayacağız. (Bu bölüme hazırlık olarak, Altbölümler 1.11 ve 1.13'te verilen moleküler orbital teorisinin gözden geçirilmesi yararlı olacaktır).

13.3A Allil Radikalinin Moleküler Orbital Tanımı

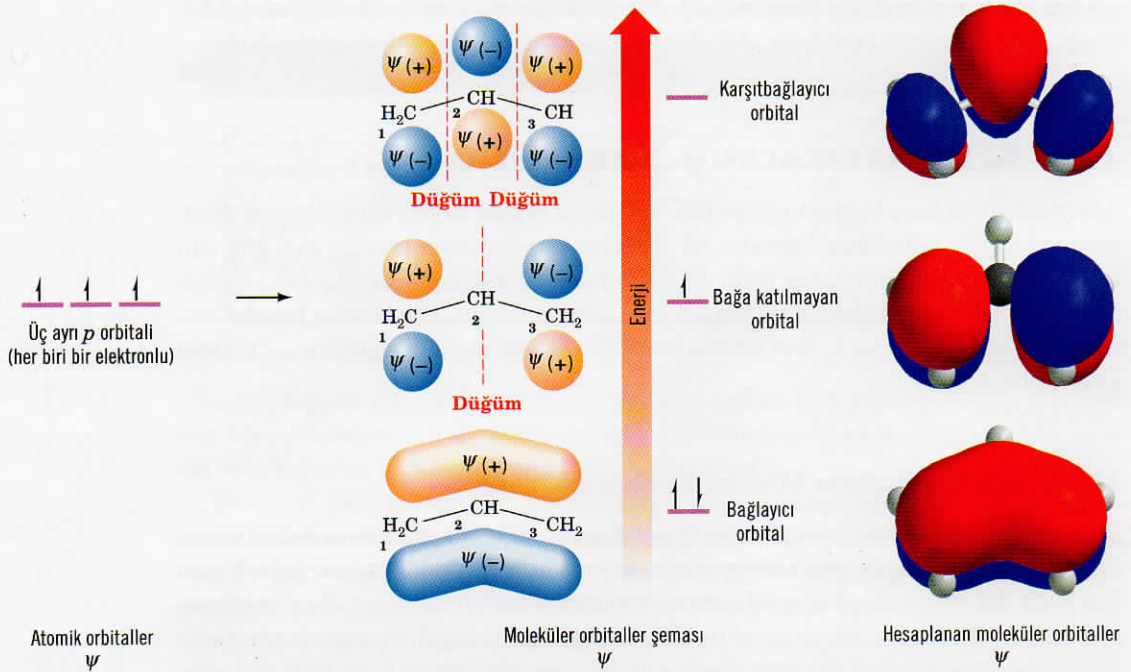
Propenden bir allilik hidrojen atomu çıkarıldığında (aşağıdaki diyagrama bakınız) metil grubunun sp^3 -melezleşmiş karbon atomu, sp^2 -melezleşmiş hale dönüşür (bkz. Altbölüm 10.7). Bu yeni sp^2 -melezleşmiş karbon atomunun p orbitali, merkez karbon atomunun p orbitalleri ile örtüşür. Böylece, allil radikalindeki üç p orbitali, üç karbon atomunun hepsini kuşatmış π moleküler orbitallerinin bir takımını oluşturmak üzere örtüşmüş olur. Allil radikalının yeni p orbitallerinin ikili bağa *konjuge* olduğu ve allil radikalının *konjuge doymamış sistem* olduğu söylenir.



Allil radikalının eşlenmemiş elektronu ile π bağının iki elektronu, üç karbon atomunun tamamı üzerine **dağılmıştır**. Bu eşlenmemiş elektronların bu delokalizasyonu, birincil, ikincil ve üçüncül radikallerle karşılaştırıldığı zaman, allil radikale daha büyük bir kararlılık verir. Birincil, ikincil ve üçüncül radikallerde de biraz delokalizasyon oluşmasına rağmen, delokalizasyon σ bağları boyunca olduğu için etkili değildir.

Şekil 13.2'deki diyagram, allil radikalının üç p orbitalinin, üç π moleküler orbitali oluşturmak için nasıl birleştiğini göstermektedir. (*Hatırlatma:* Moleküler orbitallerin sayısı daima birleşen atomik orbitallerin sayısına eşittir, bkz. Altbölüm 1.11) Bağlayıcı π moleküler orbitali en düşük enerjili olanıdır: üç karbon atomunun hepsini kuşatır ve spin çiftleşmiş iki elektron tarafından doldurulur. Bu bağlayıcı π orbitali komşu karbon atomları arasındaki p orbitallerinin aynı işaretli loblarının örtüşmesiyle meydana gelir. Bu tip örtüşme, hatırlayacağımız gibi, bağlanmanın gerçekleşeceği atomlar arasındaki bölgede gerekli olan elektron yoğunluğunu artırır. Bağ yapmaya katılmayan π orbitali bir elektron taşır ve merkez karbon atomunda bir düğümüne sahiptir. Bu düğüm, sadece 1 ve 3 karbonları çevresinde yerleşmiş eşlenmemiş elektron demektir. Karşıtbağlayıcı π moleküler orbitalleri, bitişik karbon atomları arasında zıt işaretli orbital loblarının girişimi

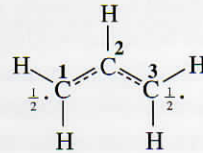
Bu orbitaller, gösterimi basitleştirmek için küreler şeklinde çizilmiştir.



Şekil 13.2 Allil radikalinde üç π moleküler orbitalin oluşması için üç atomik p orbitalinin birleşmesi. Bağlayıcı π moleküler orbitali, atom düzlemlerinin altında ve üstünde örtüşen aynı işaretli loblara sahip üç p orbitalinin birleşmesiyle meydana gelir. Bağa katılmayan π moleküler orbitali C2 de bir düğüme sahiptir. Karşıtbağlayıcı π moleküler orbitali iki düğüme sahiptir: C1 ile C2 ve C2 ile C3 arasında. Allil radikallerinin moleküler orbitallerinin biçimi kuantum mekaniği kuralları kullanılarak hesaplanmıştır ve yukarıdaki moleküler orbital şemasında görülmektedir.

olduğunda meydana gelir: Bu tür örtüşme, π karşıtbağlayıcı orbitalde karbon atomlarının her bir çifti arasında bir düğümün var olduğu anlamındadır. Allil radikallerinin bu karşıtbağlayıcı orbitalleri en yüksek enerjilidir ve radikalın temel durumunda boştur.

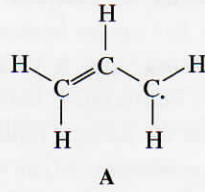
Allil radikalının şeklini, moleküler orbital teorisinde verilenden daha basit şekilde aşağıdaki yapı ile gösterebiliriz.



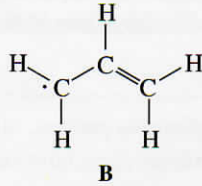
Karbon-karbon bağının her ikisindeki kesikli çizgi bize, kısmî ikili bağı gösterir. Bu, moleküler orbital teorisinin bize söylediği şeylerden biriyle bağdaşır: *üç atomun hepsini kuşatan bir π bağı vardır.* Ayrıca C1 ve C3 atomlarının yanına $\frac{1}{2}$ sembolünü de yerleştiririz. Moleküler orbital teorisinin söylediği ikinci şey: *Eşleşmemiş elektronlar zamanlarını C1 ve C3'ün çevresinde geçirirler.* Sonuç olarak, allil radikali için moleküler orbital teorisi özetle; allil radikalının iki ucunun eşdeğer olduğunu ifade eder. Moleküler orbital tanımının bu yönü yukarıda verilen formülde de belirgindir.

13.3B Allil Radikalinin Rezonans Tanımı

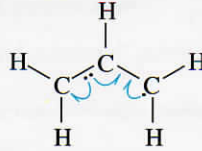
Daha önceki altbölümde allil radikalının yapısını **A** olarak yazmıştık.



Bununla beraber **A**'ya eşdeğer olan **B** yapısı da yazılabilir.

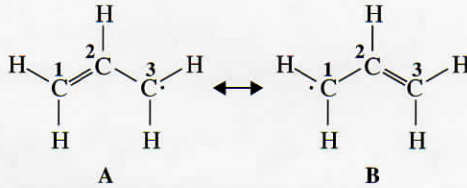


B yapısını yazdığımızda, basitçe, **A** yapısını ve onun çevrilmiş halini aldığımızı ima etmek istemiyoruz. Yaptığımız şey aşağıda olduğu gibi elektronları hareket ettirmektir.

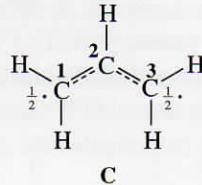


Atom çekirdeklerinin kendilerini hareket ettirmemeliyiz.

Rezonans teorisi (Altbölüm 1.8) bize, bir kimyasal yapı için sadece **elektronların yerlerinin farklı olduğu** iki yapı yazabileceğimizi; bu kimyasal yapının, bu yapıların yalnız başına ikisinden biri ile gösterilemeyeceğini, fakat ikisinin bir *melezi* olduğunu söyler. Bu melezi iki yolla gösterebiliriz. **A** ve **B** yapılarının her ikisini de yazabiliriz ve bu yapıları, rezonans teorisine ait özel bir işaretle, onların rezonans yapıları olduğunu belirten çift başlıklı bir ok ile birleştiririz.



Veya rezonans yapıların her ikisinin özelliğinin bir karışımı olan tek bir yapı, **C**, yazabiliriz.



Sonuç olarak rezonans teorisi, moleküler orbital teorisinden elde edilen allil radikalının şeklinin aynısını bize tam olarak verir. **C** yapısı, allil radikalının karbon-karbon bağlarını, kısmî ikili bağ olarak gösterir. **A** ve **B** rezonans yapıları aynı zamanda bize, eşleşmemiş elektronların sadece C1 ve C3 atomları tarafından paylaşıldığını belirtir. Biz



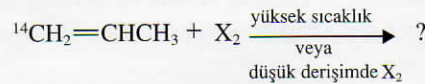
Allil radikalinin bağl kararlılığı

bunu C yapısında, C1 ve C3'ün yanına $\frac{1}{2}$ yerleştirerek gösteririz. Çünkü A ve B rezonans yapıları, aynı zamanda C1 ve C3 birbirine eşdeğerdir.

Rezonans teorisinde bir başka kural da, bir kimyasal tür için eşdeğer rezonans yapılar yazılabildiğinde, bu kimyasal tür her zaman herhangi bir rezonans yapıdan (yalnız başına alındığında) çok daha karardır der. A ve B'den her birini yalnız başına incelersek, onların birincil bir radikale benzediğine karar verebiliriz. Bu yüzden, allil radikalinin kararlılığını, yaklaşık olarak bir birincil radikalın kararlılığına benzetebiliriz. Böyle yapmakla, allil radikalinin kararlılığını büyük oranda anlayabiliriz. Rezonans teorisi bize, A ve B eşdeğer rezonans yapılar olduğundan, allil radikalinin bir birincil radikalden çok daha karardır olduğunu söyler. Bu ilişkilerin doğruluğu deneylerle gösterilmiştir; **allil radikali üçüncül bir radikalden bile daha karardır.**

Problem 13.1

- (a) Birinci karbonu ^{14}C olarak işaretlenmiş propen, allilik klorlamaya veya bromlamaya maruz bırakıldığında hangi ürünün (ürünlerin) oluşacağını umarsınız? (b) Cevabınızı açıklayınız.

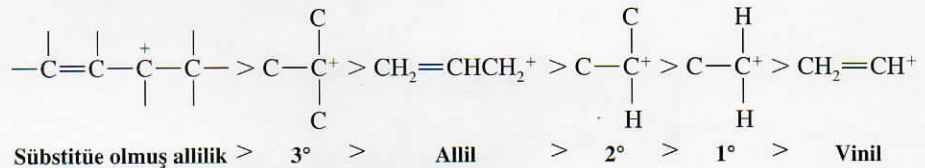


- (c) Birden daha fazla ürün elde edilirse, bunların bağl oranlarının nasıl olmasını beklersiniz?

13.4 ALLİL KATYONU

Allil katyonu ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$) olağanüstü karard bir karbokatyondur (buna rağmen burada deneysel olarak kanıtlayamayız). İkincil bir karbokatyondan bile daha karardır ve hemen hemen üçüncül bir karbokatyon kadar karardır. Genel olarak karbokatyon kararlılıklarının bağl sırası aşağıda verilen şekildedir.

Karbokatyon kararlılığının bağl sırası



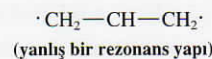
Allil katyonunun bağl kararlılığı

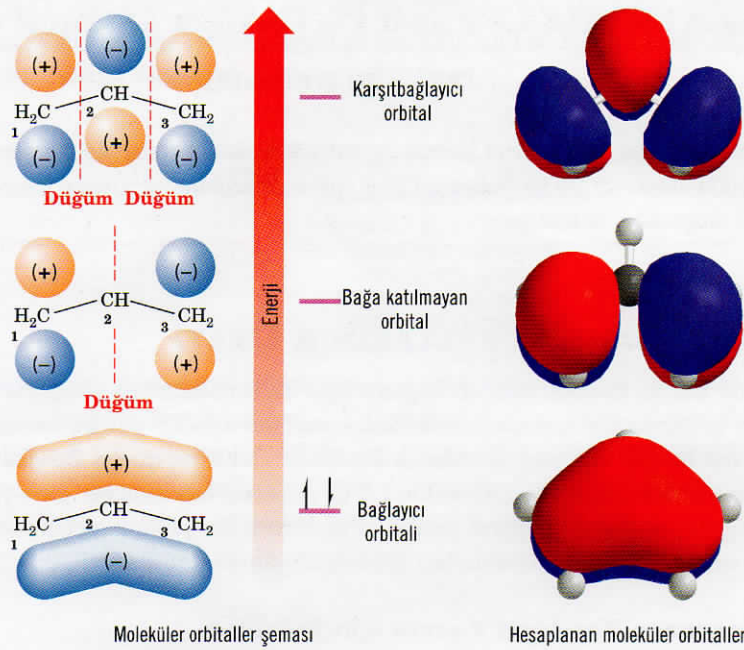
Beklediğimiz gibi, allil katyonunun ve diğer allilik katyonların olağanüstü kararlılıkları, moleküler orbital veya rezonans teorisi ile de açıklanabilir.

Allil katyonunun moleküler orbital tanımı Şekil 13.3'te gösterilmiştir.

Allil katyonunun bağlayıcı π moleküler orbitali, allil radikalinde olduğu gibi (Şekil 13.2) çiftleşmiş spinli iki elektron içerir. Bununla birlikte allil katyonunun bağ yapmayan π moleküler orbitali boştur. Bir allil radikalinden bir elektron çıkardığımızda bir al-

* Aşağıda gösterildiği gibi olan bir rezonans yapı, çiftleşmemiş bir elektronun C2 ile birleştiğini belirtir. Bu yapı uygun değildir, çünkü rezonans teorisi tüm rezonans yapıların aynı sayıda çiftleşmemiş elektrona sahip olması gerektiğini belirtir, (bkz. Altbölüm 13.5).





Şekil 13.3 Allil katyonunun π moleküler orbitalleri. Allil katyonu allil radikali gibi konjuge doymamış bir sistemdir. Kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesaplanan allil katyonunun moleküler orbitallerinin şekilleri ve şematik orbitalleri yanyana gösterilmiştir.

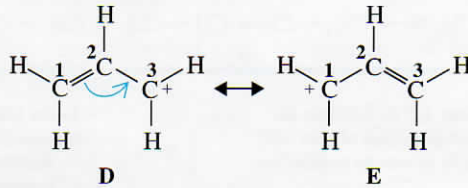


lil katyonu elde ederiz ki, bu elektron, bağa katılmayan moleküler orbitalden çıkarılır.

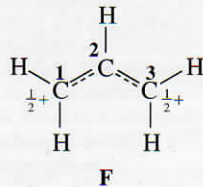


Bağa katılmayan bir orbitalden bir elektronun uzaklaştırılması (bkz. Şekil 13.2) için gerekli enerjinin bir bağ orbitalinden bir elektronun uzaklaştırılması için gerekli olandan daha az olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra, allil katyonu üzerinde oluşan pozitif yük C1 ve C3 arasında *etkili bir şekilde dağılmaktadır*. Böylece, moleküler orbital teorisindeki bu iki etken, yani bağ yapmamış elektronun uzaklaştırılmasının kolaylığı ve yükün dağılımı, allil katyonunun kararlılığını destekler.

Rezonans teorisi, allil katyonunu burada gösterilen **D** ve **E** yapılarının bir melezi olarak gösterir.



D ve **E** eşdeğer rezonans yapıları olduğundan için, rezonans teorisi ile allil katyonunun olağanüstü kararlı olabileceği tahmin edilebilir. Pozitif yükün **D**'de C3 üzerine ve **E**'de C1 üzerine yerleşmesinden dolayı rezonans teorisi bize pozitif yükün karbon atomlarının her ikisi üzerine dağılabileceğini söyler. 2. karbon atomu hiç pozitif yük taşımaz. **F** melez yapısı, **D** ve **E**'nin her ikisinde bağ yapılarını ve yükünü kapsar.



Problem 13.2 ➤ (a) Aşağıda verilen karbokatyon için **D**, **E** ve **F**'ye karşılık gelen yapıları yazınız.



(b) Bu karbokatyonun, bir üçüncül karbokatyondan bile daha kararlı olduğu görülür; bunu nasıl açıklarsınız. (c) Bu karbokatyon klor iyonu ile tepkimeye girerse hangi ürünün (ürünlerin) oluşmasını beklersiniz?

13.5 REZONANS KURALLARININ ÖZETİ



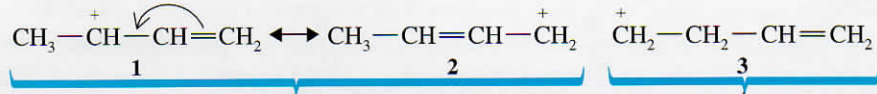
Rezonans, yapı ve tepkimeye girme kabiliyeti tartışıldığı zaman sık sık kullandığımız önemli bir araçtır.

Bu bölümün önceki kısımlarında, π bağlarındaki elektronların (ve yüklerin) dağılımı ile iyonları ve radikalleri tanımlarken rezonans teorisini oldukça çok kullanmıştık. Rezonans teorisi bu gibi sistemlerde oldukça faydalıdır ve biz bu teoriyi ilerideki bölümlerde tekrar tekrar kullanacağız. Altbölüm 1.8'de rezonans teorisine bir giriş yapmıştık ve şimdi o giriş, rezonans yapıların yazılması ve verilen bir yapının melez yapıya olan katkısının tahmin edilmesi için kuralları özetlerken yardımcı olacaktır.

13.5A Rezonans Yapıların Yazımı için Kurullar

1. **Rezonans yapılar sadece kağıt üzerinde vardır.** Rezonans yapılar gerçek olmasına rağmen, tek bir Lewis yapısının yetersiz kaldığı durumlarda, iyon, radikal ve moleküllerin tanımlanmasında bize yardımcı olduklarından faydalıdır. Rezonans veya rezonansa katkıda bulunan yapılar olarak adlandırılan iki veya daha fazla Lewis yapısı yazabiliriz. Bu yapıları çift başlıklı ok (\longleftrightarrow) ile birleştiririz ve gerçek molekülün, radikalin veya iyonun, onların hepsinin bir melezi olduğunu söyleriz.

2. **Rezonans yapıların yazımında sadece elektronların hareketine izin veririz.** Atomların çekirdeklerinin yerleri yapıların hepsinde aynı kalmak zorundadır. Aşağıda verilen 3 yapısı, allil katyonu için bir rezonans yapı değildir, çünkü onu oluşturmak için bir hidrojen atomunu hareket ettirmek zorundayız ve buna da izin verilmez.

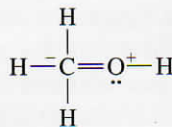


Bu yapılar 1,3-bütadienin bir proton aldığı zaman oluşan allil katyonu için rezonans yapılarıdır.

Bir hidrojen atomu yer değiştirdiğinden dolayı allilik katyon için uygun bir rezonans yapı değildir.

Genellikle, elektronları hareket ettirdiğimizde sadece π bağlarının elektronlarını (yukarıdaki örnekte olduğu gibi) ve serbest elektron çiftlerini hareket ettiririz.

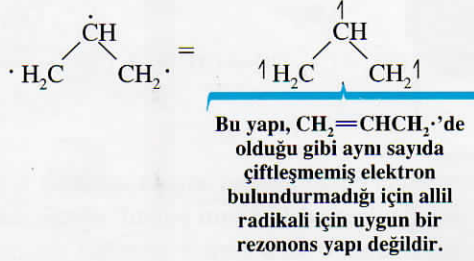
3. **Tüm yapılar Lewis yapılarına uygun olmalıdır.** Örneğin karbon atomu için beş bağa sahip olduğu yapılar yazılamaz.



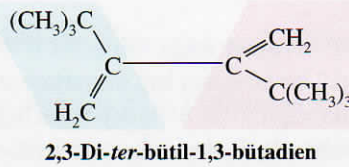
Karbon beş bağ yaptığından, bu, metanol için uygun bir rezonans yapısı değildir. Periyodik çizelgenin birinci sırasının (2. periyot) elementleri, değerlik kabuklarında sekiz elektrondan fazla bulunduramazlar.

4. Bütün rezonans yapılar aynı sayıda çiftleşmemiş elektrona sahip olmalıdır.

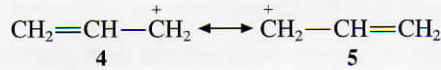
Aşağıdaki yapı, üç tane elektron içerdiği için allil radikali için bir rezonans yapı değildir ve allil radikali sadece bir elektron bulundurur.

**5. Delokalize olan sistemin tüm atomları aynı düzlemde veya düzlem yapıya çok yakın bir durumda olmak zorundadır.**

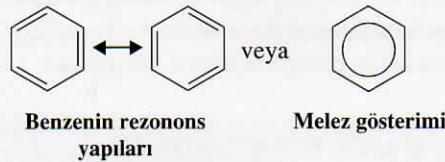
Örneğin 2,3-di-*ter*-bütil-1,3-bütadiende *ter*-bütil grupları çok hacimli gruplar olduğu için yapıyı döndürürler ve ikili bağın aynı düzlemde bulunabilmesini engellerler, bu yüzden bu bileşik *konjuge olmayan* bir dien gibi davranır. C2 ve C3'teki *p* orbitalleri aynı düzlemde olmadığı için örtüşmezler ve delokalizasyon (bundan dolayı rezonans) önlenir.



6. Gerçek molekülün enerjisi katkıda bulunan rezonans yapılarından herhangi birisinin enerjisinden daha azdır. Örneğin, gerçek allil katyonu ayrı ayrı gösterilen **4** veya **5** rezonans yapılarının herhangi birinden daha karardır. **4** ve **5** yapıları birincil karbokatyona benzer ve allil katyonu ikincil bir karbokatyondan daha karardır (düşük enerjilidir). Kimyacılar sık sık kararlılığın bu çeşidini *rezonans kararlılığı* olarak adlandırırlar.



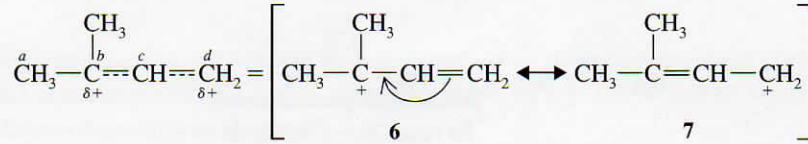
Bölüm 14'te, iki özdeş yapının melezi olan, bu nedenle çok fazla rezonans kararlılığına sahip olan benzeni inceleyeceğiz.



7. Eşdeğer rezonans yapılar melezde eşit katkılarda bulunur ve bunların temsil ettiği bir sistem büyük bir rezonans kararlılığına sahiptir. **4** ve **5** yapıları eşdeğer olduğu için allil katyonuna katkıları eşit olur. Allil katyonunun alışılmamış ölçüde kararlı olması da bu özdeş rezonans yapıların çok büyük kararlılık katkısı yapmasıyla açıklanabilir. Aynı şeyler benzenin eşdeğer yapıları ve allil radikalinin eşdeğer **A** ve **B** yapıları (Alt bölüm 13.3B) tarafından yapılan katkılar için de söylenebilir.

8. Bir yapı ne kadar kararlı ise (kendisi ele alındığında) melez katkısı o kadar büyüktür. Eşdeğer olmayan yapılar eşit katkı yapmazlar. Örneğin, aşağıdaki katyon, **6**

ve 7 yapılarının bir melezidir. 6 yapısı 7 yapısından daha fazla bir katkı yapar, çünkü 7 yapısı bir birincil karbokatyon iken 6 yapısı daha kararlı bir üçüncül karbokatyondur.

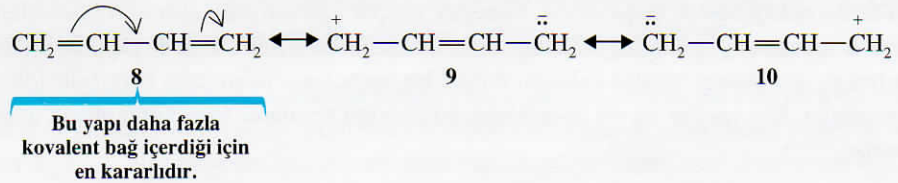


6 yapısının daha büyük bir katkıda bulunmasının anlamı, melezin *b* karbonu üzerindeki kısmî pozitif yükün *d* karbonu üzerindeki kısmî pozitif yükten daha büyük olabileceğidir. Aynı zamanda bunun anlamı, *c* ve *d* karbon atomları arasındaki bağın *b* ve *c* karbon atomları arasındaki bağdan daha fazla ikili bağa benzeyebileceğidir.

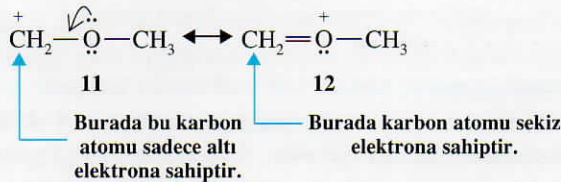
13.5B Rezonans Yapıların Bağlı Kararlılıklarının Tahmin Edilmesi

Aşağıdaki kurallar, rezonans yapıların bağlı kararlılıkları hakkında karar vermemize yardımcı olacaktır.

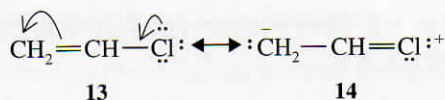
a. Bir yapı ne kadar çok kovalent bağa sahip ise o kadar kararlıdır. Bu tamamen beklenen durumdur, çünkü bir kovalent bağ oluşurken atomların enerjisi düşer. 1,3-Bütadien için verilen aşağıdaki yapılardan 8, birden fazla bağ ihtiva ettiği için en büyük katkı yapan ve en kararlı olanıdır. (Aynı zamanda altta verilecek olan **c** kuralına göre daha kararlıdır.)



b. Değerlik kabukları tamamen elektronlarla dolu olan (yani soy gaz yapısında) atomlardan oluşan yapılar özellikle kararlıdır ve meleze büyük katkı yaparlar. Bu sonuç, bağlanma hakkında bildiklerimize göre beklememiz gereken bir sonuçtur. Örneğin, 12 yapısı, bütün atomlarının değerlik kabukları dolu olduğundan 11 yapısına göre aşağıdaki katyonun kararlılığına daha büyük katkı sağlar. (12 yapısının 11'den çok daha fazla kovalent bağa sahip olduğuna dikkat ediniz; bkz. kural a).

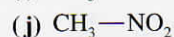
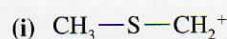
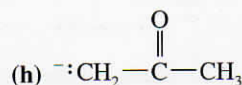
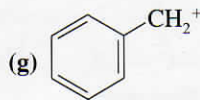
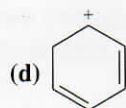
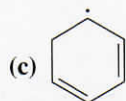
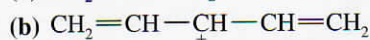
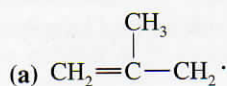


c. Yük ayrımı kararlılığı azaltır. Zıt yükleri ayırmak enerji gerektirir. Bu yüzden zıt yüklü yapılar yük ayrımı olmamış olanlardan daha büyük enerjiye sahiptir (daha az kararlıdır). Vinil klorürün aşağıdaki iki yapısından 13 yapısında yük ayrımı olmadığı için yapıya katkısı çok büyüktür. (Bu, 14 yapısı meleze katkı yapmaz anlamında değildir, 14 yapısının katkısını çok az olduğunu ifade eder.)



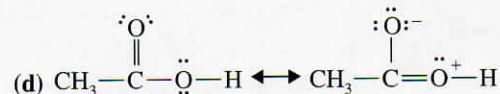
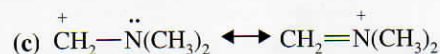
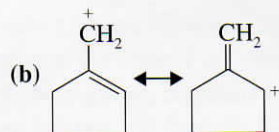
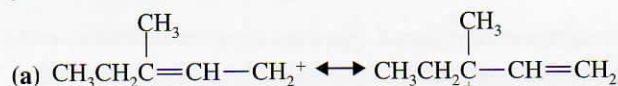
Aşağıdakilerin her biri için önemli olan rezonans yapıları yazınız.

◀ **Problem 13.3**



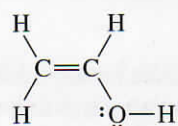
Aşağıdaki rezonans yapıların her birisinin melez en büyük katkıda bulunanını seçiniz ve seçiminizi açıklayınız.

◀ **Problem 13.4**

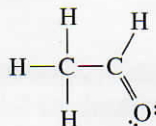


Aşağıdaki keto ve enol yapılarında elektronların yerleri farklıdır, fakat bu yapılar rezonans yapılar değildir. Niçin? Açıklayınız.

◀ **Problem 13.5**

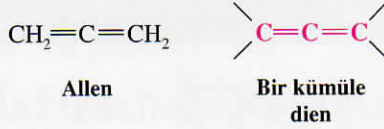


Enol yapısı

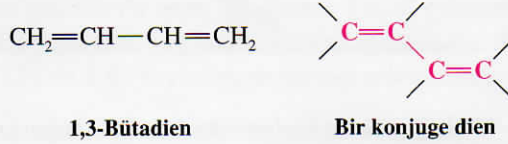


Keto yapısı

da iki bitişik ikili bağlı moleküller için bir sınıf ismi olarak kullanılır.

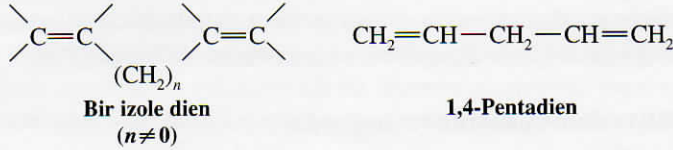


Konjuge dienlerin bir örneği 1,3-bütadiendir. Konjuge polienlerde ikili ve birli bağlar zincir boyunca *ardışık* olarak gelir



(2E,4E,6E)-2,4,6-Oktatrien konjuge alkatrienlere bir örnektir.

Eğer bir veya daha fazla doymuş hidrokarbon atomu, bir alkadienin ikili bağları arasında bulunuyorsa, ikili bağların *izole* (*ayrık*) olduğu söylenir. İzole dienlere örnek olarak 1,4-pentadien verilebilir.



(a) Bölüm 13.6'daki bileşiklerin hangileri konjuge diendir? (b) Hangi bileşik izole bir diendir? (c) Hangi bileşik bir izole enidir?

Problem 13.6

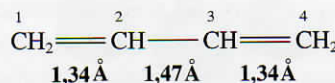
Bölüm 5'te uygun sübstitue kümüle dienlerin (allenlerin) kiral moleküller verdiğini görmüştük. Kümüle dienler bazı ticari öneme sahiptir ve kümüle ikili bağlara doğal moleküllerin yapısında arasına rastlanır. Genel olarak kümüle dienler, izole dienlerden daha az kararlıdır.

İzole dienlerin ikili bağları, isimlerinde belirtildiği gibi izole "enler" gibi davranırlar ve alkenlerin tepkimelerini verirler. Aynı tepkimeyi iki kez vermeleri şaşırtıcı değildir. Konjuge dienler oldukça ilginçtir, çünkü ikili bağların her biri birbiriyle etkileşir. Bu etkileşme beklenmeyen özelliklere ve tepkimelere yol açar. Bu yüzden konjuge dienlerin kimyasını ayrıntılı olarak inceleyeceğiz.

13.7 1,3-BÜTADİEN: ELEKTRON DELOKALİZASYONU

13.7A 1,3-Bütadienin Bağ Uzunlukları

1,3-Bütadienin karbon-karbon bağ uzunlukları belirlenmiştir ve aşağıda verilmiştir.



Çizelge 13.1 Karbon–Karbon Birli Bağ Uzunlukları ve Melezleşme Şekilleri.

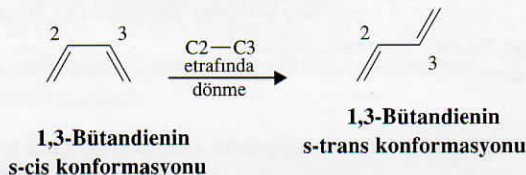
Bileşik	Melezleşme Şekli	Bağ Uzunluğu (Å)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3-sp^3	1,54
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	sp^2-sp^3	1,50
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	sp^2-sp^2	1,47
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$sp-sp^3$	1,46
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$sp-sp^2$	1,43
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$sp-sp$	1,37

C1—C2 bağı ve C3—C4 bağı, etenin karbon–karbon ikili bağında olduğu gibi aynı uzunluktadır (deneysel hata sınırları içinde). 1,3-Bütadienin merkezî bağı (1.47 Å) etanin birli bağından (1.54 Å) önemli ölçüde daha kısadır.

Bu sonuç şaşırtıcı değildir. 1,3-Bütadienin karbon atomlarının hepsi sp^2 melezleşmiştir ve sonuç olarak bütadienin merkezî bağı sp^2 orbitallerinin örtüşmesinin sonucudur. Bildiğimiz gibi, bir sigma bağı, yani sp^3-sp^3 , daha uzundur. Gerçekten, bağlı atomların melezleşme durumlarında sp^3 den sp 'ye değişimle birlikte karbon-karbon birli bağlarının bağ uzunluğunda düzenli bir azalma vardır. (Çizelge 13.1).

13.7B 1,3-Bütadienin Konformasyonları

1,3-Bütadienin mümkün olan iki tane düzlemsel konformasyonu vardır: s-cis ve s-trans konformasyonlar.

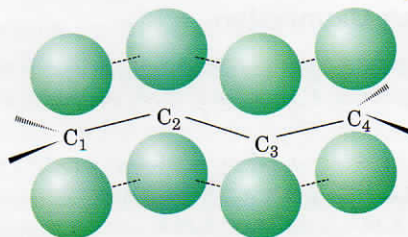


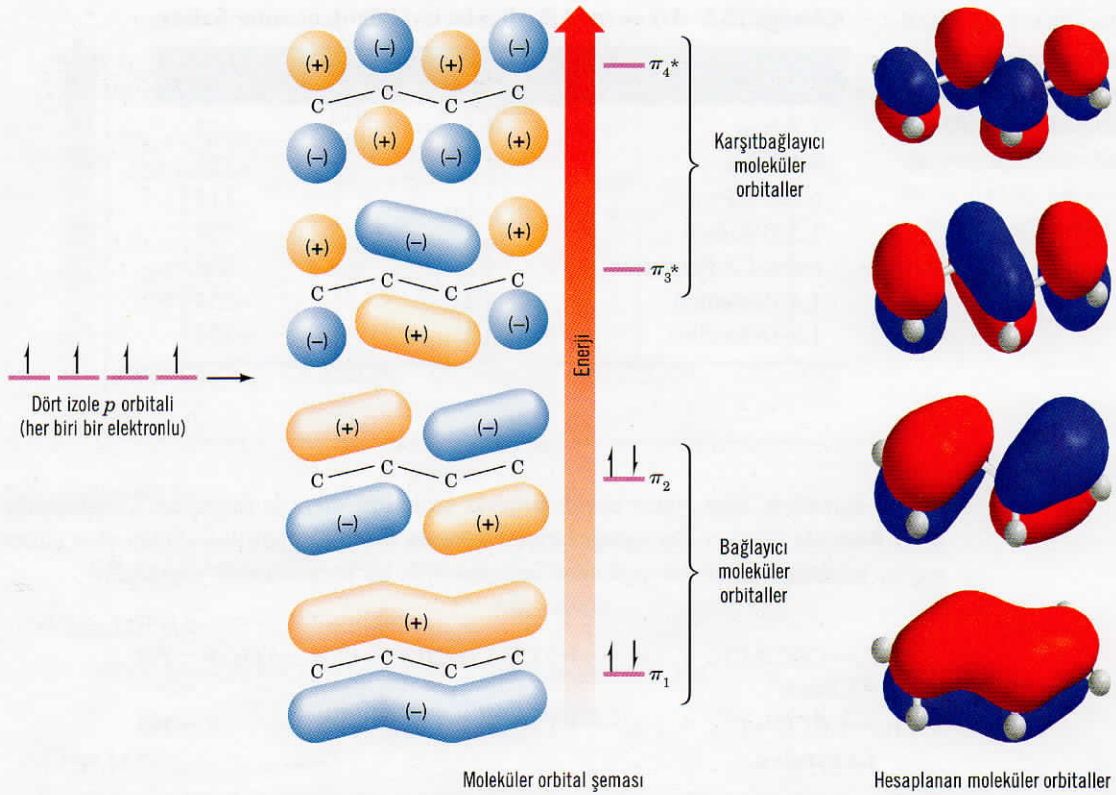
1,3-Bütadienin s-cis ve s-trans konformasyonları birli bağ çevresinde dönmeye birbirlerine dönüşebildiği için (bundan dolayı s ön eki almıştır, İng. single band) cis ve trans şekilleri doğru değildir. s-Trans konformasyonu oda sıcaklığında daha baskındır. Diels – Alder tepkimesinde (Altbölüm 13.11) 1,3-bütadien ve diğer konjuge alkenlerin s-cis konformasyonunda olması gerektiğini göreceğiz.

13.7C 1,3-Bütadienin Moleküler Orbitalleri

1,3-Bütadienin merkez karbon atomları (Şekil 13.4) C2 ve C3'ün p orbitalleri örtüşme için yeterli derece birbirine yakındır. C2–C3 arasındaki örtüşme C1 ve C2 orbitallerindeki kadar (veya C3 ile C4 arasındaki kadar) etkili değildir.

Şekil 13.4 1,3-Bütadienin küreler şeklinde gösterilen p orbitalleri (bkz. Şekil 13.5 . 1,3-Bütadien için hesaplanmış moleküler orbitallerin şekilleri.)





Şekil 13.5 Dört izole p orbitalinden 1,3-bütadienin π moleküler orbitallerinin oluşumu. Kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesaplanan 1,3-bütadien için moleküler orbitallerin şekilleri moleküler orbital şemasının yanında gösterilmiştir.



C2 – C3 orbital örtüşmesi aynı zamanda merkezî bağa kısmî ikili bağ karakteri verir ve 1,3-bütadienin dört π elektronu, dört atomun hepsi üzerine dağılır.

Şekil 13.5, 1,3-bütadiende dört p orbitalinin nasıl dört yeni moleküler orbital takımı oluşturduklarını göstermektedir.

1,3-Bütadienin π moleküler orbitallerinin ikisi bağlayıcı moleküler orbitallerdir. Temel halde bu orbitallerin her biri dört π elektronunu, ikişer adet, spini çiftleşmiş elektronlar şeklinde bulundurur. Diğer iki π moleküler orbital karşıtbağlayıcı moleküler orbitallerdir. Temel halde bu orbitaller boştur. 1,3-Bütadien, 217 nm dalga boyunda bir ışık soğurduğunda bir elektron, en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO), en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) çıkabilir. (Alt bölüm 13.9’da doymamış moleküller tarafından ışığın soğurulmasını inceleyeceğiz.)

1,3-Bütadien için açıkladığımız delokalize bağlanma tüm konjuge polienlerin bir özelliğidir.

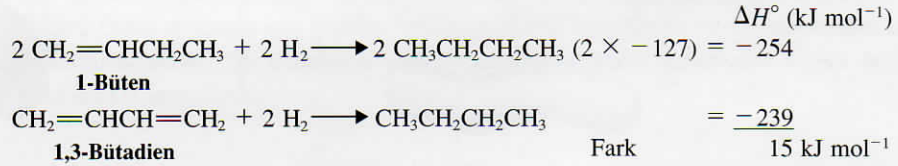
13.8 KONJUGE DİENLERİN KARARLILIĞI

Konjuge alkadienler izomerik alkadienlerden termodinamik olarak daha karardır. Konjuge dienlerin bu fazladan kararlılığı Çizelge 13.2’deki hidrojenlenme ısıları incelenerek açıklanabilir.

Çizelge 13.2 Alken ve Alkediğerlerin Hidrojenlenme Isıları

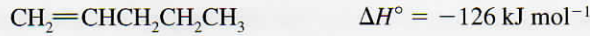
Bileşik	H ₂ (mol)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)
1-Bütan	1	-127
1-Penten	1	-126
<i>trans</i> -2-Penten	1	-115
1,3-Bütadien	2	-239
<i>trans</i> -1,3-Pentadien	2	-226
1,4-Pentadien	2	-254
1,5-Heksadien	2	-253

1,3-Bütadien, aynı zincir uzunluğundaki izole bir dien ile doğrudan karşılaştırılmaz. Bununla beraber, iki eşdeğer mol 1-bütenin hidrojenlendirilmesinden elde edilen ısıyla, 1,3-bütadien hidrojenlenme ısıları arasında bir karşılaştırma yapılabilir.

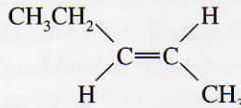


1,3-Bütadiendeki ikili bağların her biri, 1-bütendeki monosüstitüe ikili bağ türü ile aynı olduğundan, 1,3-bütadien hidrojenlenme ısılarının, 1-bütenin iki eşdeğer molünün ısı miktarı (254 kJ mol⁻¹) ile aynı değerde olmasını bekleriz. Ancak 1,3-bütadien beklenen değerden 15 kJ mol⁻¹ kadar düşük olan 239 kJ mol⁻¹'lik bir ısı açığa çıkardığı görülür. Bundan dolayı konjugasyonun fazladan bir kararlılık verdiği sonucuna varılır (Şekil 13.6).

Konjugelenme ile kararlı oluşa bir örnek, *trans*-1,3-pentadien hidrojenlenme ısılarının *trans*-2-penten ve 1-penten hidrojenlenme ısıları toplamıyla karşılaştırılması ile verilebilir. Bu yolla, karşılaştırılabilir tipteki ikili bağları karşılaştırıyoruz.

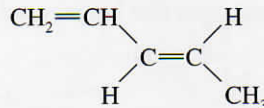


1-Penten



trans-2-Penten

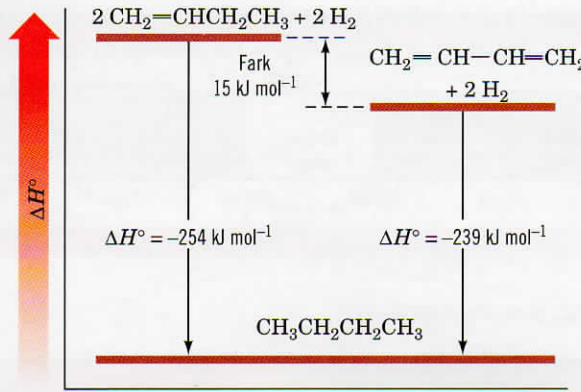
$$\begin{array}{l}
 \Delta H^\circ = -115 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \hline
 \text{Toplam} = -241 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{array}$$



trans-1,3-Pentadien

$$\begin{array}{l}
 \Delta H^\circ = -226 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \hline
 \text{Fark} = 15 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{array}$$

Bu hesaplamalardan, konjugasyonun, *trans*-1,3-pentadiene kazandırdığı 15 kJ mol⁻¹'lik fazladan kararlılık değerinin 1,3-bütadien için elde edilen değere eşit olduğunu görüyoruz.



Şekil 13.6 1 mol 1,3-bütadien ve 2 mol 1-bütenin hidrojenlenme ısıları.

Bu gibi hesaplamalar diğer konjuge dienler için yapılırsa, benzer sonuçlar elde edilir; *konjuge dienlerin, izole dienlerden daha kararlı olduğu bulunur*. Soru şudur: Konjuge dienlerle ilişkili olan fazladan kararlılığın kaynağı nedir? Katkıda bulunan iki etken vardır. Konjuge dienlerin fazladan kararlılığı, kısmen içerdikleri daha güçlü merkezi bağdan, ve kısmen de konjuge dienlerde oluşan ilave π elektronlarının delokalizasyonundan kaynaklanır.

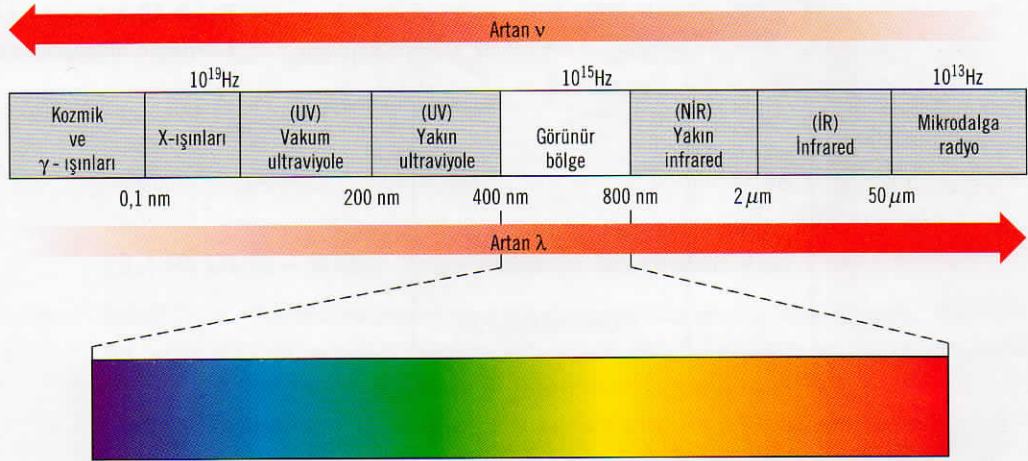
13.9 ULTRAVİYOLE-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ

Konjuge dienlerin, konjuge olmayan dienlerle karşılaştırıldığında görülen fazladan kararlılığı **ultraviyole – görünür bölge (UV – Vis) spektroskopisinden** elde edilen verilerden de görülebilir. Ultraviyole ve görünür bölgedeki elektromanyetik ışıma, çoklu bağlar içeren bir bileşiğin içinden geçtiğinde, ışımının bir kısmı genellikle bileşik tarafından soğurulur. Tam olarak ne kadar bir ışımının soğurulduğu ışımının dalga boyuna ve bileşiğin yapısına bağlıdır. (Elektromanyetik ışımının özellikleri ile ilgili Altbölüm 9.2'yi gözden geçirebilirsiniz.) UV – Vis spektroskopisinde ışımının soğurulması, daha düşük enerjili orbitaldeki elektronların daha yüksek enerjili orbitale uyarılmasıyla ışımının enerjisinde bir azalmaya yol açar. Bölüm 13.9B'de özellikle UV – Vis spektroskopisinden elde edilen verilerin konjuge dienlerin fazladan kararlılığı ile ilişkisini daha sonra tartışacağız. Önce UV – Vis spektroskopisinden verilerin nasıl elde edildiğine kısaca bir göz atalım.

13.9A UV – Vis Spektrofotometreleri

Bir UV – Vis spektrofotometre, elektromanyetik spektrumun UV ve görünür bölgelelerinde her dalga boyunda soğurulan ışığın miktarını ölçer. UV ve görünür bölge ışıması, infrared ışıması (İR spektroskopisinde kullanılan) ve radyo frekansı ışımasından (NMR de kullanılan) daha yüksek enerjilidir. Fakat X-ışınları kadar enerjili değildir (Şekil 13.7).

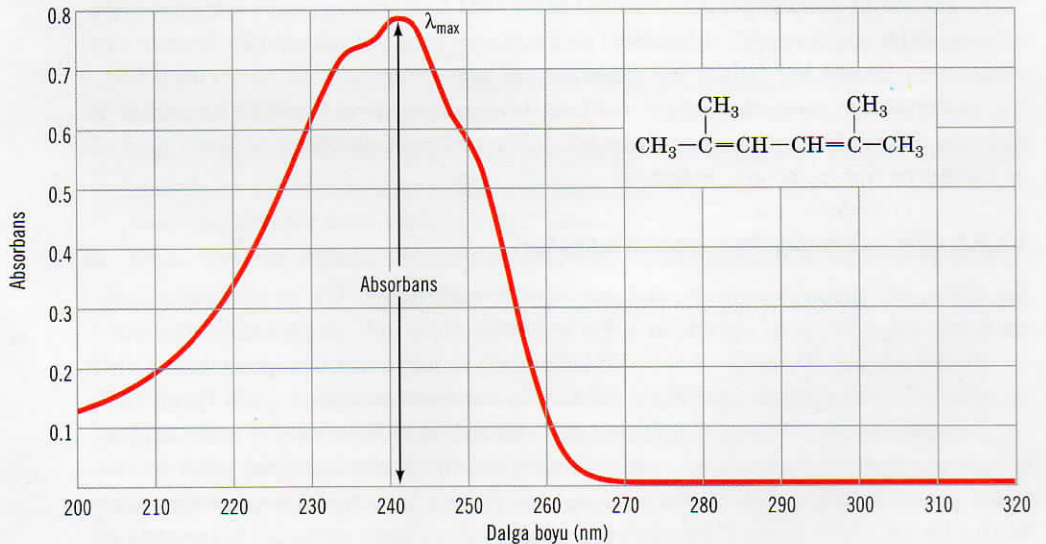
Standart bir UV – Vis spektrofotometrede bir ışık ışını ikiye yarıılır; ışının bir yarısı (numune ışını) doğrudan analiz edilecek bileşiğin bir çözeltisini içeren şeffaf bir hücreden geçer, ve diğer yarısı (referans ışını) bileşiği içermeyen, fakat çözücüyü içeren benzer bir hücreden geçer. Çözücüler analiz için kullanılacak spektrum bölgesinde geçirgen olacak şekilde seçilir. Alet istenilen dalga boylarında tarama yapmak için iki ışının şiddetlerinin bir karşılaştırmasını yapacak şekilde tasarlanmıştır. Eğer bileşik belirli bir dalga boyunda ışığı soğurursa, numune ışınının şiddeti (I_S), referans ışınının (I_R) şiddetinden daha az olur.



Şekil 13.7 Elektromanyetik spektrum.

UV – Vis spektrofotometreler bu bölgede absorbansa (A) karşı dalga boyu grafiğini otomatik olarak kaydederler. [Belirli bir dalga boyundaki absorbans $A_\lambda = \log(I_R/I_S)$ Eşitliğiyle belirlenir.] Böyle bir grafik bir **absorpsiyon soğurma spektrumu** olarak adlandırılır. (Diyot-dizimli UV – Vis spektrofotometrelerinde analiz bölgesindeki ışığın bütün dalga boylarının absorbansı bir fotodiyot serisi yoluyla aynı anda ölçülür. Çözücünün soğurması ilk olarak bütün dalga boyları aralığında ölçülür, ve sonra numunenin soğurması aynı aralıkla kaydedilir. Çözücünden elde edilen veriler, numune için elde edilen verilerden elektronik olarak çıkarılır. Fark, numune için soğurma spektrumu olarak gösterilir.)

Tipik bir UV soğurma spektrumu 2,5-dimetil-2,4-heksadien için, Şekil 13.8’de verilmiştir. 210 ve 260 nm arasındaki bölgede geniş bir soğurma bandı görülmektedir.



Şekil 13.8 1,00-cm’lik bir hücrede $5,95 \times 10^{-5} M$ ’lik bir derişimde, metanol içerisindeki 2,5-dimetil-2,4-heksadienin UV soğurma spektrumu (Sadtler Araştırma Laboratuvarları Spektrum Bölümü Inc., Philadelphia)

Soğurma maksimumu 242,5 nm'dir. Bu, kimya kaynaklarında genellikle λ_{maks} olarak gösterilen dalga boyudur.

Ayrıca, maksimum soğurma dalga boyu (λ_{maks}) ifadesi, kimyacılar tarafından sık sık soğurma *şiddetini* veya gücünü belirten bir başka nicelik olarak gösterilir ki bu, **molar absorptivite**, ϵ^* olarak isimlendirilir.

Molar absorptivite, belirli bir dalga boyunda (λ) gözlenen soğurmanın (A), numune hücresinden geçen ışık ışınının yol uzunluğu (l) (santimetre olarak) ve numunenin molar derişimiyle (C) ilişkisini gösteren sabit bir orandır.

$$A = \epsilon \times C \times l \text{ ya da } \epsilon = \frac{A}{C \times l}$$

Metanolde çözülmüş 2,5-dimetil-2,4-heksadien için maksimum soğurmanın dalga boyundaki (242,5 nm) molar absorptivite, $13.100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu kimya kaynaklarında aşağıdaki gibi gösterilir:

$$2,5\text{-Dimetil-2,4-heksadien, } \lambda_{\text{maks}}^{\text{metanol}} 242,5 \text{ nm} \quad (\epsilon = 13.100)$$

13.9B Konjuge ve Konjuge Olmayan Dienler için Maksimum Soğurma

Daha önce belirttiğimiz gibi, bileşikler, UV ve görünür bölgelerde ışık soğurduğunda elektronlar daha düşük elektronik enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyelerine uyarılırlar. Bundan dolayı, UV ve görünür bölge spektrumları **elektronik spektrumlar** olarak adlandırılırlar. 2,5-Dimetil-2,4-heksadienin soğurma spektrumu tipik bir elektronik spektrumdur, çünkü soğurma bandı (veya piki) çok geniştir. UV ve görünür bölgedeki pek çok soğurma bandı, her bir elektronik enerji seviyesi titreşim ve dönme seviyeleri ile birleştikten genişir. Bu yüzden, elektron geçişleri, bir elektronik seviyenin herhangi bir titreşim ve dönme seviyesinden, daha yüksek seviyedeki herhangi bir titreşim ve dönme seviyesine olabilir.

Alkenler ve konjuge olmayan dienler genellikle 200 nm'nin altında bir maksimum soğurmaya sahiptir. Örneğin, eten 171 nm'de; 1,4-pentadien 178 nm'de bir maksimum soğurma verir. Bu soğurmalar, bir çok ultraviyale-görünür bölge spektrometresinin çalışma bölgesinin dışında kalan dalga boylarında olur. Çünkü eten ve 1,4-pentadienin soğurma yaptığı bölgede havadaki oksijen de soğurma yapar. Bunların ölçümünde özel havasız ortamlı teknikler kullanılmalıdır.

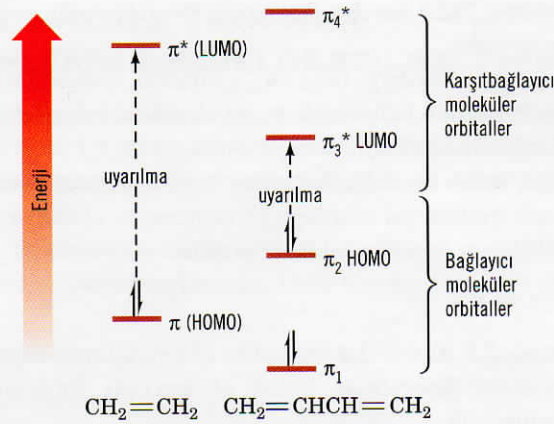
Konjuge çoklu bağlar içeren moleküllerin bileşikler 200 nm'den daha uzun dalga boyunda maksimum soğurmaya sahiptirler. Örneğin 1,3-bütadien 217 nm'de soğurma yapar. Konjuge dienlerin daha uzun dalga boyundaki bu soğurması doğrudan konjugasyonun bir sonucudur.

Eğer Şekil 13.9'u incelersek, çoklu bağların konjugasyonunun nasıl daha uzun dalga boyunda ışık soğurulmasına yol açtığını anlayabiliriz.

Bir molekül, en uzun dalga boyundaki ışığı soğurduğunda, bir elektron, **en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) en düşük boş moleküler orbitale (LUMO)** uyarılır. Çoğu alkenler ve alkadienler için **HOMO** bir bağlayıcı π orbitali ve **LUMO** ise bir karışıkbağlayıcı π^* orbitalidir. Maksimum soğurmanın dalga boyu bu iki seviye arasındaki enerji farkı tarafından belirlenir. Etenin HOMO ve LUMO'su arasındaki enerji farkı, buna karşılık gelen 1,3-bütadienin orbitalleri arasındaki enerji farkından daha büyüktür.

* Daha eski kaynaklarda, molar absorptivite (ϵ), sık sık molar sönme katsayısı olarak kullanılır.

Şekil 13.9 1,3-Bütadien ve etenin π moleküler orbitallerinin bağl enerjileri (Bölüm 13.7).

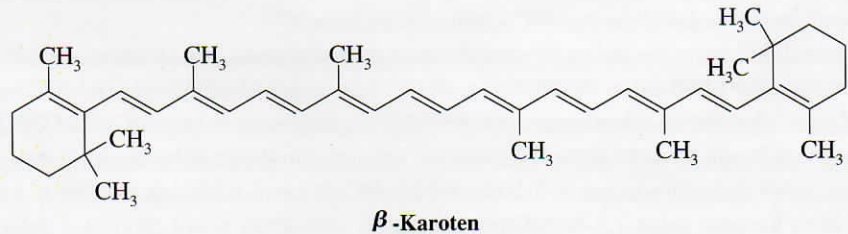


Bundan dolayı etenin $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron geçişi, 1,3-bütadienin $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ a karşılık gelen uyarılmasından daha büyük enerjili (daha kısa dalga boylu) ışık soğurulmasını gerektirir. İki bileşiğin HOMO ve LUMO'ları arasındaki enerji farkı onların soğurma spektrumlarına yansır. Etenin λ_{maks} değeri 171 nm; 1,3-bütadienin λ_{maks} değeri ise 217 nm'dir.

1,3-Bütadiendeki HOMO ve LUMO arasındaki aralığın daha dar olması π bağlarının konjugasyonundan kaynaklanır. Moleküler orbital hesaplamaları izole alkadienlerde çok daha büyük bir aralığın olması gerektiğini göstermiştir. Bu deneysel olarak da ispatlanmıştır. İzole alkadienler alkenlerinkine benzer soğurma spektrumu verirler. Bunların λ_{maks} 'ları daha kısa dalga boylarında, genellikle 200 nm'nin aşağısındadır. Bahsettiğimiz gibi, 1,4-pentadien 178 nm'de λ_{maks} 'a sahiptir.

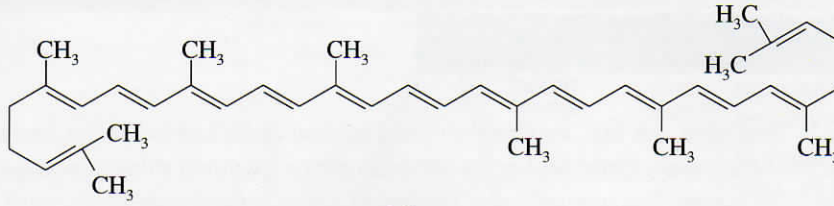
Konjuge alkatrienler, konjuge alkadienlerden daha uzun dalga boylarında soğurma yaparlar ve bu da moleküler orbital hesaplamalarıyla bulunabilir. Bir alkatrienin HOMO ve LUMO'su arasındaki enerji aralığı bir alkadieninkinden bile daha küçüktür. Genel bir kural olarak, ***bir bileşiğin içerdiği konjuge çoklu bağların sayısının artmasıyla bileşiğin soğurduğu ışığın dalga boyu da artar*** denilebilir.

Sekiz ya da daha fazla konjuge ikili bağlı polienler spektrumun görünür bölgesinde ışık soğururlar. Örneğin, A vitamininin öncüsü ve havuca portakal rengini veren bileşik olan β -karoten görünür bölgede 497 nm'de bir soğurma maksimumuna sahiptir. 497 nm'deki ışığın rengi mavi - yeşildir; bu β -karoten tarafından soğurulan ışıktır. Biz mavi - yeşil rengin tamamlayıcısı olan kırmızımsı - portakal rengini algılarız.



Likopen, kısmen domatesin kırmızı renginden sorumlu olan bir bileşiktir. Aynı zamanda 11 konjuge ikili bağa sahiptir. Likopen 505 nm'de bir maksimum soğurmaya sa-

hiptir, ve orada şiddetli bir şekilde soğurma yapar. (Yaklaşık olarak 0,02 g likopen bir kg taze olgun domatesten elde edilebilir.)



Likopen

Çizelge 13.3'te birçok doymamış bileşik için λ_{maks} değerleri verilmiştir.

Karbon – oksijen ikili bağlı bileşikler de UV bölgesinde ışık soğururlar. Örneğin, aseton 280 nm'de geniş bir soğurma piki verir ve bu pik, ortaklaşmamış elektron (konu sayfa 599'da devam ediyor)

Çizelge 13.3 Doymamış Hidrokarbonların Uzun-Dalga Boylu Soğurma Maksimumları.

Bileşik	Yapı	$\lambda_{\text{maks}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{maks}}(\text{m}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Eten	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	171	15.530
<i>trans</i> -3-Heksen	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	184	10.000
Sikloheksen		182	7.600
1-Okten	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	177	12.600
1-Oktrin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$	185	2.000
1,3-Bütadien	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	217	21.000
<i>cis</i> -1,3-Pentadien	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	223	22.600
<i>trans</i> -1,3-Pentadien	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	223,5	23.000
1-Büten-3-in	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	228	7.800
1-Pentadien	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	178	17.000
1,3-Siklopentadien		239	3.400
1,3-Sikloheksadien		256	8.000
<i>trans</i> -1,3,5-Heksatrien	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	274	50.000

Görmenin Fotokimyası

Gözün retinasına ışık etki ettiğinde oluşan kimyasal değişiklikler, bizim incelemiş olduğumuz birkaç olayı içerir. Moleküler seviyede görme işleminin anlaşılmasında özellikle iki olay esastır: konjuge polienler tarafından ışığın soğurulması ve cis-trans izomerlerin karşılıklı dönüşümleri.

İnsan gözünün retinası iki çeşit alıcı hücre içerir. Şekillerinden dolayı, bu hücreler *rod* ve *kon* isimlerini almışlardır. Rodlar özellikle retinanın çevresinde yerleşmiştir ve loş ışıkta görmeden sorumludur. Rodlar, bununla birlikte, renk körüdür ve sadece gri tonlarında “görür”. Konlar en fazla retinanın merkezinde bulunur ve parlak ışıkta görmeden sorumludur. Konlar aynı zamanda pigmentlere sahiptir. Bu yüzden renkli görmeden sorumludurlar.

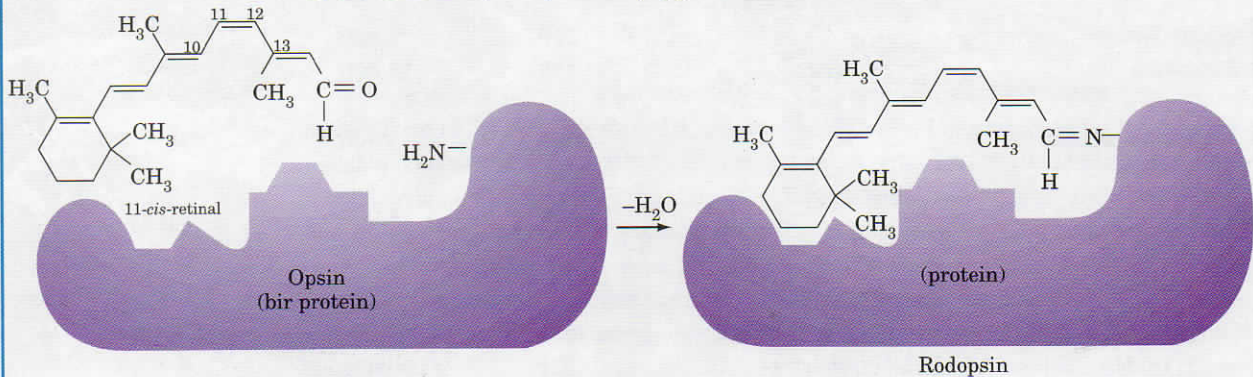
Bazı hayvanlar rod ve konun ikisine birden sahip değildir. Güvercinlerin retinaları sadece kon içerir. Bu yüzden güvercinler renkli gördükleri halde, sadece günün parlak ışıklarında görürler. Baykuşun retinası ise sadece roda sahiptir; baykuş karanlıkta çok iyi görür fakat renk körüdür.

Rodlarda meydana gelen kimyasal değişiklikler konlarda olanlardan daha iyi anlaşılır. Bundan dolayı, burada yalnızca rodla görme ile ilgileneceğiz.

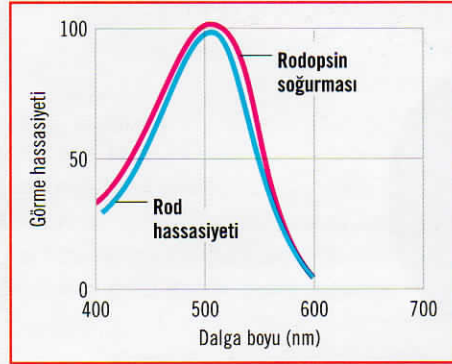
Işık rod hücrelerine çarptığı zaman, rodopsin olarak isimlendirilen bir bileşik tarafından soğurulur. Bu bir seri kimyasal olayı başlatır ki, en sonunda beyine bir sinir dürtüsünün iletilmesiyle sonuçlanır.

Rodopsinin kimyasal yapısı ve rodopsinin ışık soğurduğunda oluşan konformasyonel değişikliklerini anlamamız, çoğunlukla George Wald ve çalışma arkadaşlarının Harvard Üniversitesindeki araştırmaları sayesinde. Wald’ın araştırmaları 1933’te Berlin’de üniversite öğrencisi iken başladı. Ancak rodopsinlerle ilgili çalışmalar diğer laboratuvarlarda da çok daha önce başlamıştı.

Rodopsin 1877’de Alman Fizyolojist Frans Boll tarafından keşfedildi. Boll, kurbağanın retinasındaki bir pigmentin başlangıç kırmızı - mor renginin ışığın etkisi ile “ağardı”nın farkına vardı. Ağarma işlemi, ilk olarak sarı, daha sonra da renksiz bir retinaya yol açıyordu. Bir yıl sonra, başka bir Alman bilim adamı, Willy Kuhne, kırmızı - mor pigmenti izole etti ve rengi nedeniyle *sehpurpur* veya “görsel mor” olarak isimlendirdi. Bu isim rodopsin için hâlâ yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 13.A 11-cis-Retinal ve opsinden rodopsinin oluşumu.



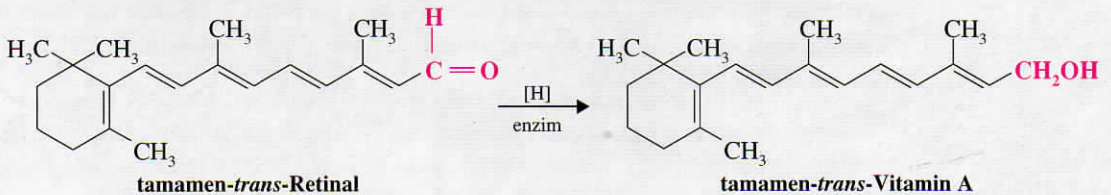
Şekil 13.B Rodopsinin görünür bölge soğurma spektrumu ve rod görme için duyarlık eğrisinin bir karşılaştırması (Hecht; S; Shlaer, S.; Pirenne M. H. J. *Gen. Physiol.* 1942, 25, 819 – 840'den uyarlanmıştır.)

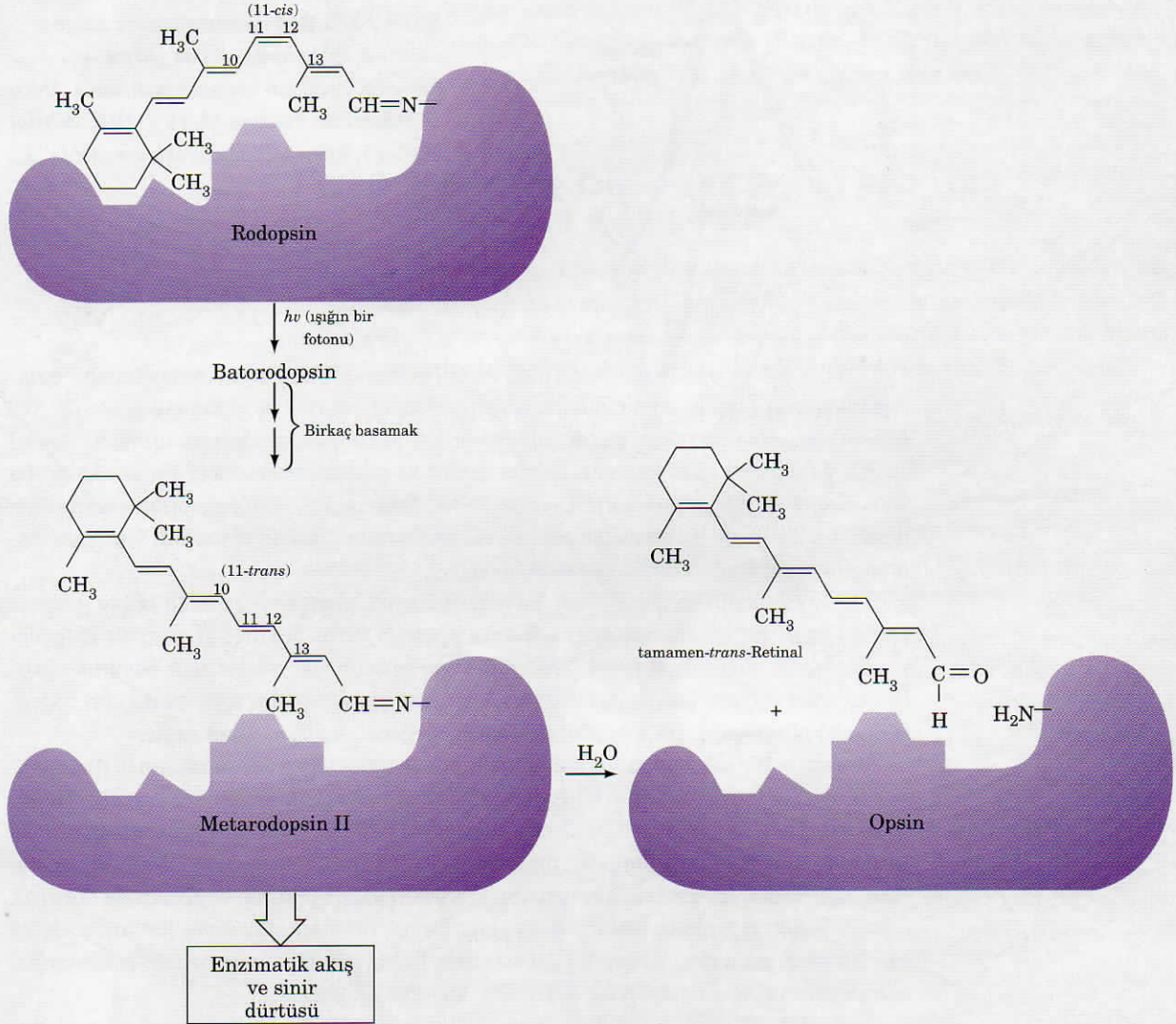
1952 de Wald ve öğrencilerinden biri, Ruth Hubbard, rodopsinin kromoforunun (ışık-soğurucu grup) çoklu doymamış bir aldehit olan 11-*cis*-retinal olduğunu gösterdi. Rodopsin, bu aldehitle opsin olarak isimlendirilen bir proteinin tepkime ürünüdür (Şekil 13.A). Tepkime 11-*cis*-retinalin aldehit grubu ve protein zincirindeki bir amino grubu arasındadır ve bir su molekülü kaybını içerir. Proteinin —SH gruplarını içeren diğer ikincil etkileşim de muhtemelen *cis*-retinali orada tutar. Protein zincirinin bir tarafı, *cis*-retinalinkinin bir tarafına tam olarak uyur.

11-*cis*-Retinalin konjuge çoklu doymamış zinciri, rodopsine, görünür bölge spektrumunun geniş bir bölgesinde ışığı soğurma yeteneği verir. Şekil 13.B görünür bölgedeki rodopsinin soğurma eğrisini göstermekte ve insanın rod görüşü için duyarlık eğrisi ile soğurma eğrisini karşılaştırmaktadır. Gerçekte birbirine benzeyen bu iki eğri rodopsinin rod görmedeki ışık-duyarlık maddesi olduğuna güçlü bir kanıt sağlar.

Rodopsin bir ışık fotonu soğurduğunda, 11-*cis*-retinal kromoforu tamamen *trans* şekline izomerleşir. İlk foto ürün batorodopsin olarak isimlendirilen bir ara üründür. Bu bileşik rodopsinden yaklaşık 150 kJ mol^{-1} daha fazla enerjiye sahiptir. Batorodopsin daha sonra, bir seri basamak sonunda, metarodopsin II'ye (tamamen *trans*) dönüşür. Tamamen *trans* kromofor-protein birleşiminin yüksek enerjisi, şeklinin değişmesine yol açar. Sonuç olarak, enzimatik tepkimelerin akışı, beyne bir sinir sinyalinin iletilmesinde en son ulaşılan aşamadır. Kromofor en sonunda hidroliz edilir ve tamamen-*trans*-retinal olarak çıkarılır. Bu basamaklar Şekil 13.C'de gösterilmektedir.

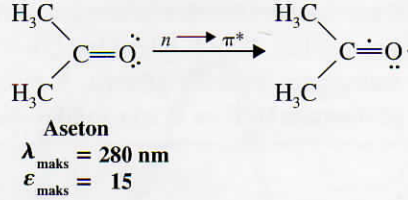
Rodopsin 498 nm'de bir maksimum soğurmaya sahiptir. Bu rodopsine kırmızı-mor rengini verir. Bununla birlikte, *trans*-retinal ve opsin birlikte 387 nm de maksimum soğurmaya sahiptir ve bu yüzden sarıdır. Rodopsinin tamamen-*trans*-retinale ve opsinine ışık-etkisi ile dönüşümü, Boll'un gözlemlediği kurbağa retinalarındaki ilk ağarmaya karşılık gelir. Renksiz bir yapıya doğru daha ileri ağarma *trans*-retinalin enzimatik olarak tamamen *trans*-vitamin A'ya indirgendiği zaman olur. Bu indirgeme, retinalin aldehit grubunu vitamin A'nın birincil alkol grubuna dönüştürür.



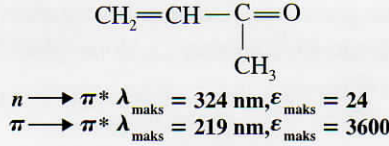


Şekil 13.C Görme işleminin önemli kimyasal basamakları. Rodopsinin 11-*cis*-retinal kısmı tarafından bir ışık fotonunun soğurulması, bir seri basamak sonucunda, metarodopsin II'ye izomerleşme sonucu olan bir sinir dürtüsü meydana getirir. Daha sonra metarodopsin II'nin hidrolizi, tamamen-*trans*-retinal ve opsini oluşturur. Yukarıdaki gösterim rodopsin biçimini geniş ölçüde basitleştirir: retinal kısmı gerçekte çok kompleks bir protein yapısının merkezine iyice gömülmüştür. Rodopsin yapısının çok daha ayrıntılı gösterimi ve bir sinir sinyalinde bir dizi tepkimenin nasıl sonuçlandığını anlamak için bkz. Stryer, L., "The Molecules of Visual Excitation", *Sci. Am.* 1987, 257(7), 42 – 50.

çiftinin bir elektronunun (bağa katılmayan bir “n” elektronu) karbon – oksijen ikili bağına ait π^* orbitaline uyarılması sonucu oluşur.



Karbon – oksijen ikili bağının bir karbon – karbon ikili bağına konjuge olduğu bileşikler $\pi \rightarrow \pi^*$ uyarılması ve $n \rightarrow \pi^*$ uyarılmasına karşılık gelen maksimum soğurmaya sahiptirler. $n \rightarrow \pi^*$ maksimum soğurması daha uzun dalga boyunda meydana gelir, fakat çok daha zayıftır (yani daha küçük molar absorptiviteye sahip).



13.9C UV – Vis Spektroskopisinin Analitik Kullanımları

UV – Vis spektroskopisi, verilen bir örnekte konjugasyon bulunup bulunmadığını belirleyerek organik moleküllerin yapı aydınlatılmasında kullanılabilir. Bir moleküldeki konjugasyon İR, NMR ya da kütle spektroskopisindeki verilerle gösterilebilmesine rağmen, UV – Vis analizleri doğrulayıcı bilgi sağlayabilir.

UV – Vis spektroskopisinin daha geniş bir kullanıma da bilinmeyen bir örneğin derişimlerinin tayin edilmesidir. Altbölüm 13.9A’da bahsedildiği gibi, $A = \epsilon Cl$ bağıntısı, bir örneğin belirli bir dalya boyunda derişimine bağlı olarak yaptığı soğurma miktarını gösterir. Bu bağıntı genellikle analizler için uygun derişim aralığında doğrusaldır. Bir örneğin bilinmeyen derişimini tayin etmek için, bilinen derişimlerde bir seri standart için derişime karşı absorpsan grafiği çizilir. Analiz için kullanılan dalga boyu genellikle numunenin λ_{maks} ’ıdır. Numunenin derişimi, absorpsanın ölçülmesiyle ve bilinen derişimlerin grafiğinden karşılık geldiği derişim bulunarak tayin edilir. UV – Vis spektroskopisinin nicel analizde kullanımı biyokimyasal çalışmalarda enzimatik tepkimelerin hızını ölçmek için rutin olarak kullanılır. Tepkimede yer alan bir türün derişimi (UV – Vis soğurmasıyla ilişkili olarak) tepkimenin hızını tayin etmek için, zamana karşı grafiğe geçirilir. UV – Vis spektroskopisi, çeşitli metal iyonlarının (bazen metal içeren organik komplekslerin) derişimlerini tayin etmek için çevre kimyasında ve bir tayin yöntemi olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisinde (HPLC) de kullanılır.

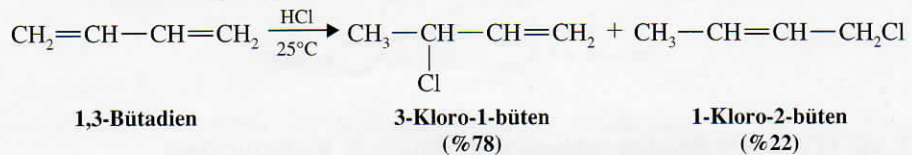
İki bileşik, A ve B, aynı molekül formülüne sahiptir, C_6H_8 . A ve B’nin her ikisi de sikloheksan vermek üzere platin varlığında hidrojenin iki eşdeğer molü ile tepkimeye girer. A bileşiği genişband eşleşmesiz ^{13}C NMR spektrumunda üç sinyal verir. B bileşiği ise sadece iki ^{13}C NMR sinyali gösterir. A bileşiği 256 nm’de bir soğurma maksimumuna sahiptir, buna karşın B bileşiği 200 nm’den daha uzun dalga boyunda hiç bir soğurma göstermez. A ve B’nin yapısı nedir?

Problem 13.7

Problem 13.8 ➤ Üç bileşik, **D**, **E** ve **F**, C_5H_6 molekül formülüne sahiptir. Üç bileşiğin hepsi de platin varlığında 3 eşdeğer mol hidrojen soğurur ve pentan oluşturur. **E** ve **F** bileşikleri yaklaşık olarak 3300 cm^{-1} 'de bir İR soğurmasına sahiptir. **D** bileşiği ise bu bölgede İR absorpsiyonuna sahip değildir. **D** ve **E** bileşikleri UV – Vis spektrumlarında 230 nm yakınlarında bir maksimum soğurma gösterir. **F** bileşiği 200 nm'nin ötesinde maksimum soğurma göstermez. **D**, **E** ve **F** için yapılar öneriniz.

13.10 KONJUGE DIENLERE ELEKTROFİLİK ATAK: 1.4 KATILMASI

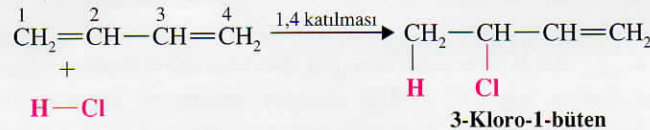
Konjuge dienler, konjuge olmayan dienlerden sadece biraz daha kararlı olmaları bakımından değil aynı zamanda elektrofilik reaktiflerle tepkimeye girdiklerinde özel tepkime vermeleriyle de farklılık gösterirler. Örneğin 1,3-bütadien bir eşdeğer mol hidrojen klorür ile tepkimeye girdiğinde iki ürün verir: 3-kloro-1-büten ve 1-kloro-2-büten.



Eğer sadece ilk ürün (3-kloro-1-büten) oluşsaydı, şaşırmayacaktık. Biz her zamanki yolla 1,3-bütadienin bir ikili bağına hidrojen klorürün katılacağı sonucunu çıkarabiliydik.

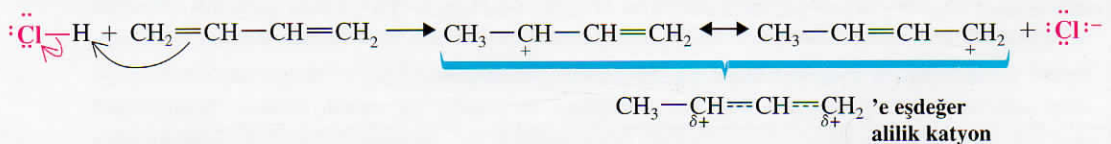


İkinci ürün, alışılmamış 1-kloro-2-bütendir. Bu bileşiğin ikili bağı merkez atomlar arasındadır, ve hidrojen klorürün elementleri C1 ve C4 atomlarına katılmıştır.

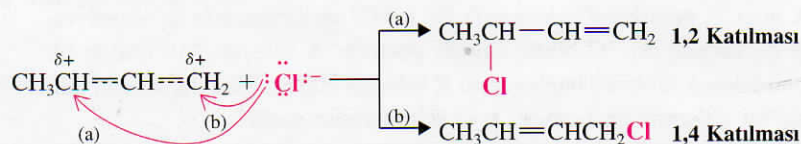


1,3-Bütadienin bu beklenmedik davranışı, doğrudan bir alilik katyonun delokalize yapısına ve kararlılığına bağlanabilir (Altbölüm 13.4). Bunu açıklamak için, hidrojen klorürün katıldığı bir mekanizmayı ele alalım.

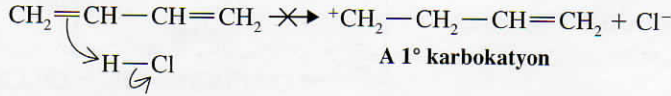
1. Basamak



2. Basamak



1. Basamakta, doğal olarak, rezonans kararlı alilik katyonu oluşturmak üzere 1,3-bütadienin uçtaki karbon atomlarının birine bir proton katılır. İçteki karbon atomlarından birine bir protonun katılması rezonansla kararlı olamayan, çok daha az kararlı bir birincil katyon oluştururdu.

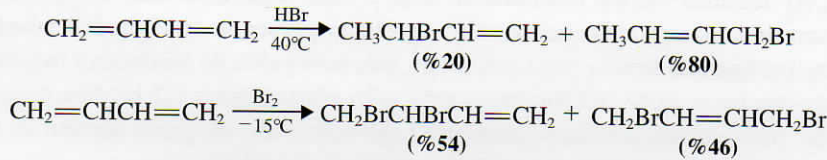


2. Basamakta ise bir klorür iyonu kısmen pozitif bir yük taşıyan allilik katyonun karbon atomlarından birine bağlanır. Karbon atomlarından biriyle olan tepkime 1,2-katılma ürünü; diğerindeki tepkime 1,4-katılma ürünü verir.

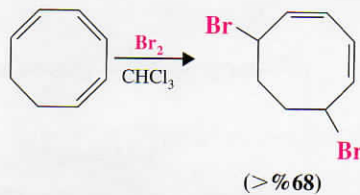
(a) Hidrojen klorür 2,4-heksadien ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$) ile, (b) 1,3-pentadien, ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$) ile tepkimeye girdiği zaman elde edilmesi beklenen ürünler neler olacaktır? (cis,trans izomerisini ihmal ediniz.)

Problem 13.9

1,3-Bütadien, HCl'den daha elektrofilik olan reaktiflerle de 1,4-katılma tepkimeleri verir. Aşağıda, hidrojen bromürün (peroksit bulunmadığında) ve bromun katılmasını gösteren iki örnek verilmiştir.



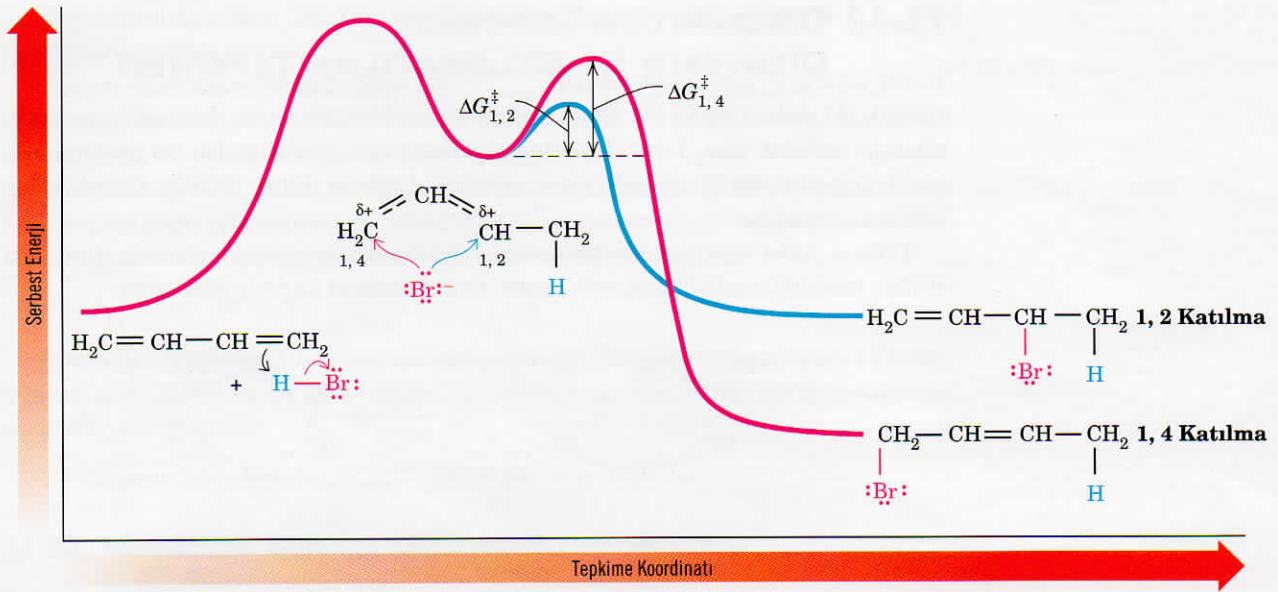
Bu tip tepkimeler diğer konjuge dienler için de geçerlidir. Konjuge trienler çoğunlukla 1,6 katılması verirler. 1,3,5-siklooktatriene brom katılması buna bir örnektir.



13.10A Bir Kimyasal Tepkimede Termodinamik ve Kinetik Kontrol

1,3-Bütadiene hidrojen bromür katılmasının ilginç bir başka yönü daha vardır. Elde edilen 1,2 ve 1,4-katılma ürünlerinin bağıl miktarları, tepkimenin gerçekleştiği sıcaklığa bağlıdır.

1,3-Bütadien ve hidrojen bromür, peroksit bulunmayan ortamda, düşük sıcaklıkta (-80°C) tepkimeye girdiğinde ana tepkime 1,2 katılmasıdır; %80 civarında 1,2 ürünü ve sadece %20 civarında 1,4 ürünü elde edilir. Daha yüksek sıcaklıkta (40°C) sonuç tam tersidir. Ana tepkime 1,4 katılmasıdır; %80 kadar 1,4 ürünü ve sadece %20 1,2 ürünü elde edilir. Daha düşük sıcaklıkta oluşan bir karışım, daha yüksek sıcaklığa getirildiğinde, iki ürünün bağıl miktarları da değişir. Bu yeni tepkime karışımı sonuçta, daha yük-



Şekil 13.10 1,3-Bütadiene HBr'nin 1,2- ve 1,4-katılmasında serbest enerjiye karşı tepkime koordinatı diyagramının şeması. Bir alilik karbokasyon diyagramda görülen iki yolda da hareket eder. 1,2-Katılma ürünü oluşturmak için alilik katyona bromürün atağındaki enerji engeli, 1,4-katılma ürünü oluşturmak için olandan daha azdır. 1,2-katılma ürünü kinetik olarak tercih edilir. 1,4-Katılma ürünü daha kararlıdır, bu yüzden termodinamik olarak tercih edilen üründür.

Daha yüksek sıcaklıklarda ara ürün iyonları her iki engeli aşmak için yeteri kadar enerjiye sahiptir. Daha önemlisi, *her iki tepkime de tersinirdir*. Ürünü, alilik katyon ve bromür ara ürünü seviyesine geri getirmek için yeterli enerji bulunmaktadır. 1,2 ürünü hâlâ daha hızlı oluşur, fakat 1,4 ürününden daha az kararlıdır, ve ayrıca alilik katyona daha hızlı geri dönüşür. Bu şartlar altında, yani yüksek sıcaklıklarda, ürünlerin bağıl oranları, alilik katyondan ürünlerin oluşmasına yol açan enerji engelini bağıl yüksekliklerini yansıtmaz. Bunun yerine, *ürünlerin kendilerinin bağıl kararlılıklarını yansıtır*. 1,2 ürününden, 1,4 ürününe dönüşüm enerji bakımından desteklendiğinden, 1,4 ürünü, 1,2 ürünü harcanarak oluşur ve daha kararlıdır. Böyle bir tepkimenin **termodinamik kontrollü** veya **denge kontrollü** olduğu söylenir.

Bu konuyu bitirmeden önce son bir noktaya daha değinilmelidir. Bu örnek açıkça gösteriyor ki, yalnızca ürün kararlılığına dayanan bağıl tepkime hız tahmini yanlış olabilir. Ancak bu her durumda geçerli değildir, ortak bir ara ürünün iki veya daha fazla ürünün oluşumuna yol açtığı bir çok tepkime için, en kararlı ürün en hızlı oluşandır.

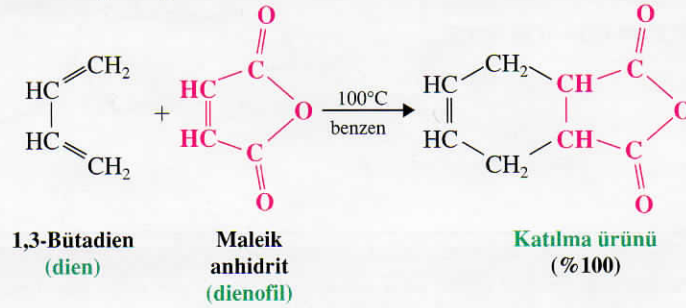
(a) 1,3-Bütadien ile hidrojen bromürün 1,2-katılma tepkimesinin, 1,4-katılma tepkimesinden daha hızlı oluştuğunu gösteren muhtemel bir açıklama önerebilir misiniz? (İpucu: Alilik katyonun rezonans melezini oluşturan $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}=\text{CH}_2$ ve $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2^+$ yapılarının bağıl katkısını göz önünde bulundurunuz.) (b) 1,4-katılma ürününün daha kararlı olmasını nasıl açıklarsınız?

Problem 13.10

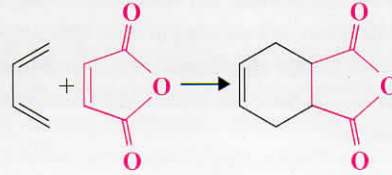
13.11 Diels-Alder Tepkimesi: Dienlerin 1,4-Siklokatılma Tepkimesi

1928'de iki Alman kimyacı Otto Diels ve Kurt Alder, dienlerin, daha sonraları kendi adlarıyla anılacak olan, 1,4-siklokatılma tepkimesi verdiğini buldular. Bu tepkime öyle büyük çok yönlülük ve sentetik yarar sağladı ki Diels ve Alder 1950'de Kimya Nobel ödülünü kazandılar.

Diels - Alder tepkimesinin bir örneği 1,3-bütadien ve maleik anhidritin 100°C'da birlikte ısıtıldıklarında oluşan tepkimedir. Ürün kantitatif verimle elde edilir.



Bu tepkime daha basit olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.



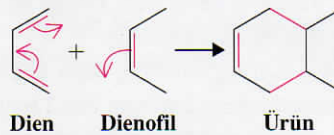
Diels-Alder Tepkimesi



Diels-Alder tepkimesi sikloheksan halkalarının hazırlanmasında çok yararlı bir sentetik araçtır.

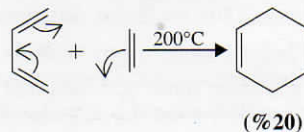
Genel olarak tepkime, **dienofil** (dien + yunanca *philein*, seven) olarak adlandırılan bir ikili bağ içeren bir bileşik (2 π -elektron sistemi) ve bir konjuge **dien** (4 π -elektron sistemi) arasındadır. Bir Diels - Alder tepkimesinin ürünü genellikle **katılma ürünü** olarak adlandırılır. Diels - Alder tepkimesinde, dien ve dienofilin iki π bağı harcanarak iki yeni σ bağı oluşur. Katılma ürünü, bir ikili bağı olan altı üyeli yeni bir halka içerir. σ Bağları genellikle π bağlarından daha kuvvetli olduğundan, ürünün oluşumu genellikle enerji olarak desteklenir, fakat *çoğu Diels - Alder tepkimesi tersinirdir*.

Aşağıda olduğu gibi, eğri oklar kullanarak bir Diels - Alder tepkimesindeki bağ değişimlerini gösterebiliriz.

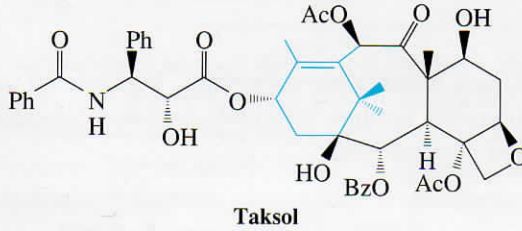
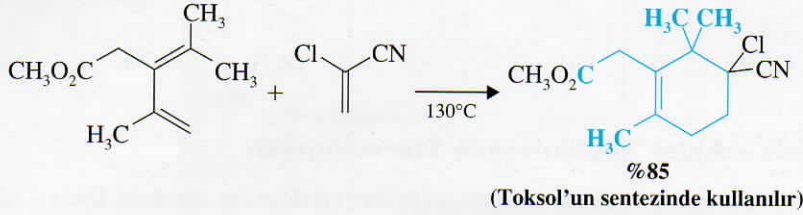


Burada eğri okları mekanizmayı açıklama amacıyla değil sadece elektronların hareketini göstermek için kullanıyoruz.

Diels - Alder tepkimesine en basit örnek 1,3-bütadien ve eten arasında oluşan tepkimedir. Bu tepkime bütadien ile maleik anhidrit arasındaki tepkimeden çok daha yavaş bir şekilde oluşur ve aynı zamanda tepkimenin gerçekleşmesi için basınç gereklidir.



Bir başka örnek, kansere karşı bir ilaç olarak kullanılan Taksol'un sentezindeki bir ara ürünün K. C. Nicolaou (Kaliforniya Üniversitesi, Scripps Araştırma Enstitüsü, San Diego) tarafından hazırlanmasıdır.

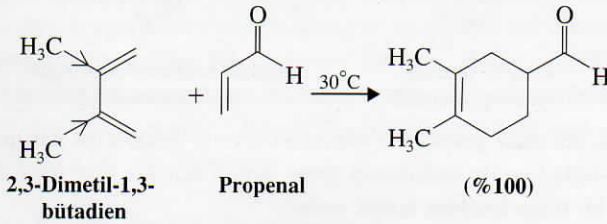


Bu kitabın ön kapağında Taksol'un bir moleküler grafiği gösterilmiştir. Taksol'un doğal kaynağı, biyolojik özellikleri ve sentezi kitabın arka kapağında verilmiştir.

13.11A Diels – Alder Tepkimesini Destekleyen Etkenler

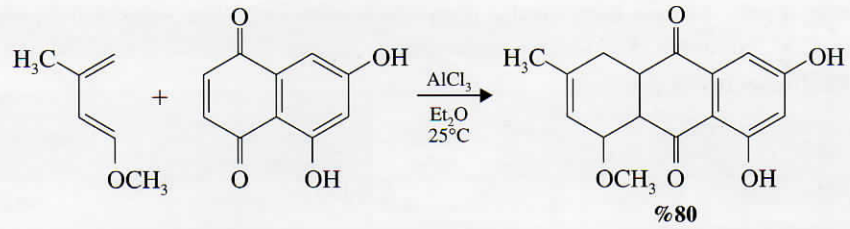
Alder, Diels – Alder tepkimesinin, dienofildeki elektron çekici grupların ve diendeki elektron verici grupların varlığında kolaylaştığını belirtmiştir. Maleik anhidrit, ikili bağa bitişik karbon atomları üzerinde elektron çeken iki karbonil grubuna sahip, çok güçlü bir dienofildir.

Diendeki elektron veren grupların yardımcı etkisi de gösterilebilir; örneğin 2,3-dimetil-1,3-bütadien, Diels – Alder tepkimesinde 1,3-bütadienden yaklaşık beş kat daha fazladır. 2,3-Dimetil-1,3-bütadien, propenal (akrolein) ile sadece 30°C'da tepkimeye girdiğinde, ürün kantitatif verimle elde edilir.



Araştırmalar (Duke Üniversitesi'nden C. K. Bradsher tarafından yapılan) dienofil ve diendeki elektron çekici ve elektron verici grupların yerlerinin, katılma ürünlerinin verimlerini azaltmaksızın tersine çevrilebileceğini göstermiştir. Yani, elektron çekici gruplar içeren dienler ile elektron verici gruplar içeren dienofillerin kolaylıkla tepkimeye gireceği bulunmuştur.

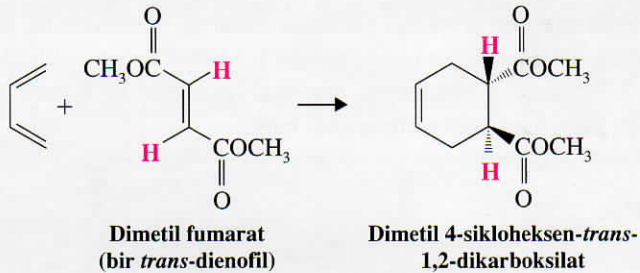
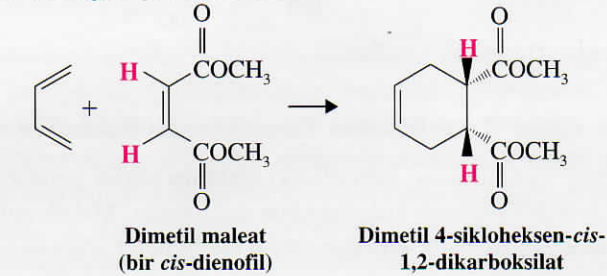
Elektron salıcı ve verici özelliklere sahip olan dienler ve dienofillerden faydalanmaya ilave olarak, yüksek sıcaklık ve basınç dahil diğer etkerlerin Diels – Alder tepkimelerinin hızını arttırdığı bulunmuştur. Yaygın olarak kullanılan diğer bir yöntem, Lewis asit katalizörlerinin kullanımıdır. Aşağıdaki tepkime, bir Lewis asit katalizörü varlığında, çok düşük sıcaklıkta kolaylıkla Diels – Alder katılma ürünlerini oluşturan bir çok tepkime örneğinden biridir. (Altbölüm 13.11D'de Lewis asitlerinin, tepkime ürünlerinde asimetriye yol açan kiral ligandlarla nasıl kullanılabileceğini göreceğiz.)



13.11B Diels – Alder Tepkimesinin Stereokimyası

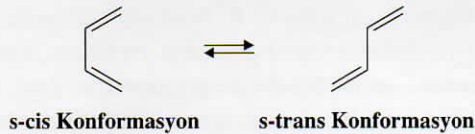
Şimdi Diels – Alder tepkimesini stereokimyasal açıdan inceleyelim. Aşağıda, Diels – Alder tepkimelerinin sentezlerde niçin son derece yararlı olduğunu açıklayan etkenlerden bazıları verilmiştir.

1. Diels – Alder tepkimesi oldukça stereoözüdür. Tepkime bir *sin* katılmadır ve dienofilin konfigürasyonu katılma ürününde *korunur*. Aşağıdaki iki örnek, tepkimenin bu özelliğini göstermektedir.

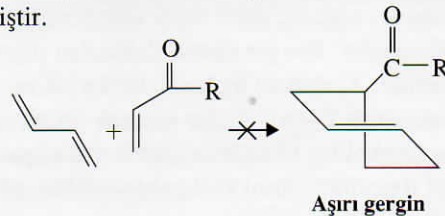


Birinci örnekte, cis ester gruplu bir dienofil cis ester gruplu bir katılma ürünü vermek üzere 1,3-bütadien ile tepkimeye girer. İkinci örnekte tam tersi doğrudur. Bir *trans*-dienofil bir *trans* katılma ürünü verir.

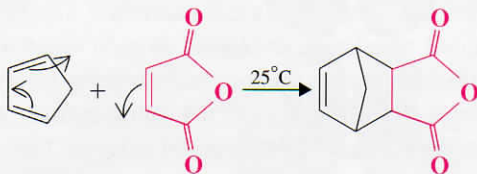
2. Dien, zorunlu olarak, *s-trans*'dan çok *s-cis* konformasyonda tepkimeye girer.



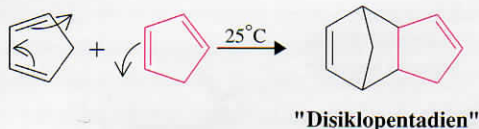
Eğer dien, *s-trans* konformasyonunda tepkimeye girseydi, çok gergin olan bir *trans* ikili bağa sahip altı üyeli bir halka oluşurdu. Diels – Alder tepkimesinde bu durum hiç gözlenmemiştir.



s-cis Konformasyonunda tutulan ikili bağ içeren halkalı dienler Diels – Alder tepkimesinde oldukça etkindirler. Örneğin, siklopentadien ile maleik anhidrit oda sıcaklığında kantitatif verimle aşağıdaki ürünü vermek üzere tepkimeye girer.



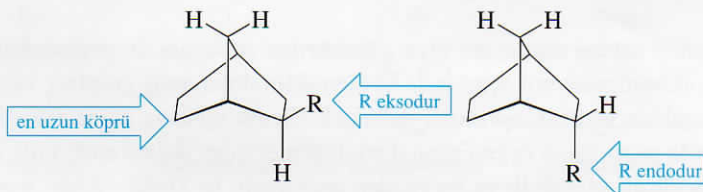
Siklopentadien oda sıcaklığında o kadar etkindir ki yavaş bir şekilde kendi kendine ile Diels – Alder tepkimesi verir.



Bununla beraber, tepkime tersinirdir. "Disiklopentadien" damıtıldığında iki eşdeğer mol siklopentadiene ayrışır.

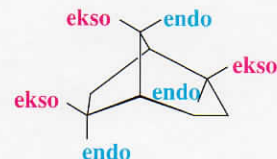
Siklopentadienin tepkimeleri Diels – Alder tepkimesinin stereokimyasal bakımından üçüncü bir özelliğini de açıklar.

3. **Diels – Alder tepkimesi kinetik kontrollü olduğunda, ekso ürününden çok endo ürünü oluşturacak yönde yürür** (bkz Problem 13.28). **Endo** ve **ekso**, bisiklo [2.2.1]heptan gibi köprülü halkaların stereokimyasını belirtmek için kullanılan terimlerdir. Referans nokta en uzun köprüdür. En uzun köprüye (iki karbonlu köprü) göre zıt tarafta olan bir grup ekso olarak; en uzun köprüyle aynı tarafta olan grup ise endo olarak adlandırılır.



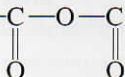
Ekso/Endo Diels-Alder Tepkimesi

Ekso süstituent daima bir bisiklik yapının daha *uzun* köprüsünün zıt tarafındadır. (Ekso, dış; endo iç). Örneğin,



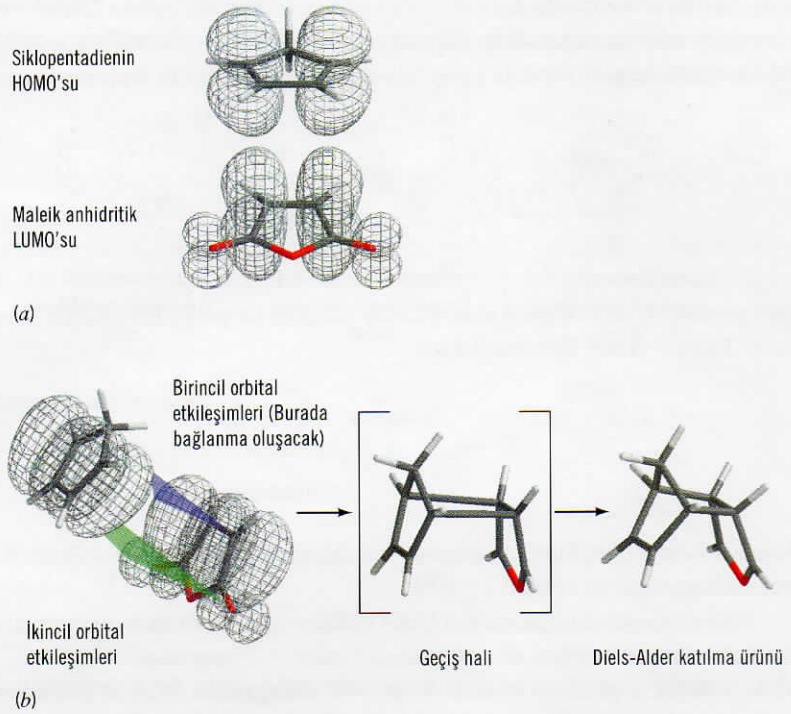
13.11C Endo Geçiş Halinin Yeğlenmesinin Moleküler Orbitallerle Açıklanması

Siklopentadienin maleik anhidrit ile Diels – Alder tepkimesindeki ana üründe anhidrit bağlantısının (—C—O—C—) endo konfigürasyonda olduğu kabul edilir. Stereokim-



yasal olarak endo ürününün yeğlenmesinin, dienofilin doymamış gruplarının π elektronları ile diende gelişen ikili bağın π elektronları arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı görülmektedir. Şekil 13.11'de, iki molekül endo yönelmeyle birbirlerine yaklaştığında, maleik anhidritin LUMO orbitalleri ile siklopentadienin HOMO orbitallerinin, oluşacak yeni sigma bağı karbonlarında etkileştiğini görebiliriz (Şekil 13.11'de, bu orbitallerin etkileşimleri mor renkle gösterilmiştir). Aynı yönelme (endo), maleik anhidritin karbonil gruplarındaki LUMO lopları ile siklopentadienin HOMO lopları ara-

Şekil 13.11 Siklopentadien ve maleik anhidritin Diels – Alder tepkimesi. (a) Dienin (siklopentadien) en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) dienofilin (maleik anhidrit) en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) ile etkileşir, dienofilin orbitallerini içeren uygun ikincil orbital etkileşimleri oluşur. (b) Bu etkileşim mor düzlem ile gösterilmiştir. İkincil orbitallerin (yeşil düzlem ile gösterilen) uygun şekilde örtüşmeleri yukarıda gösterildiği gibi yeğlenen *endo* geçiş halini oluşturur.



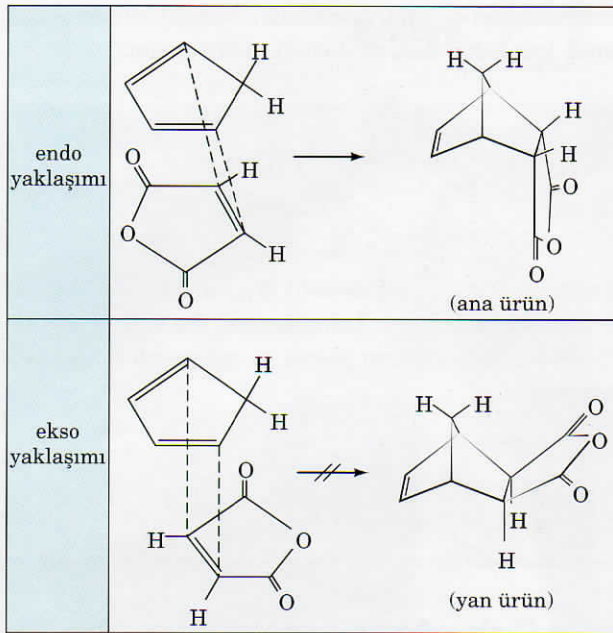
sındaki örtüşmeden de görülebilir (Bu orbitallerin etkileşimi yeşil renk ile gösterilmiştir.)

Bu, ikincil orbital etkileşimi diye adlandırılan etkileşim de yeğlenebilir ve dienofilin *endo* yaklaşmasına yol açar; öyle ki dienofilin doymamış grupları, ekso yönelmede dışarı çıkmaktan ve uzaklaşmaktan daha çok, dienin içine ve altına yönelir.

Yukarıda tanımlanan uygun orbital etkileşimlerinden dolayı *endo* ürün için geçiş durumu daha düşük enerjilidir ve bu yüzden *endo* şekli, bu Diels – Alder tepkimesinin kinetik (ve ana) ürünüdür. Ekso şekli termodinamik üründür, çünkü sterik etkileşimler ekso ürününde, *endo* ürününden daha azdır (Şekil 13.12). Bundan dolayı ekso ürün daha kararlıdır, fakat daha yavaş bir şekilde oluştuğu için ana ürün değildir.

Görüldüğü gibi, Diels – Alder tepkimesi stereoözgüdür, çünkü (1) dienofilin konfigürasyonu ürün içinde korunur ve (2) kinetik kontrollü tepkimede *endo* katılma yeğlenir. Yukarıda anlatılanlar, bir stereoizomerik yapının (başlangıç dienofilin konfigürasyonunun korunmasıyla, *endo*) başlıca oluşmasına sebep olmasına rağmen, ürün yine de rasemik bir karışım olarak oluşur. Bundan dolayı, dienin herhangi bir tarafı dienofil ile etkileşebilir. Dienofil, dienin bir yüzü ile bağ yaptığında ürün bir enantiyomer olarak oluşur ve dienofil, dienin diğer yüzü ile bağ yaptığında oluşan ürünse diğer enantiyomerdur. Kiral etkilerin yokluğunda dienin her iki tarafına olacak ataklar muhtemelen eşittir.

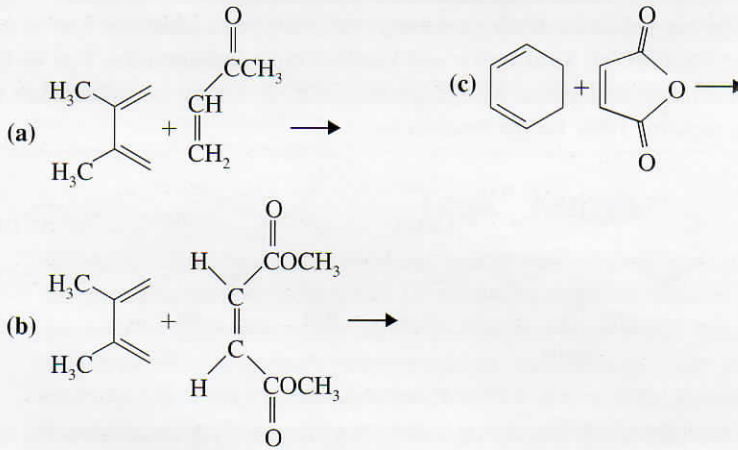
Problem 13.11 ➤ Siklopentadienin dimerleşmesi de *endo* şeklinde oluşur. (a) Bunun nasıl olduğunu gösteriniz. (b) Hangi π elektronları etkileşir? (c) Ürünün üç boyutlu yapısı nasıldır?



Şekil 13.12 Siklopentadien ve maleik anhidritin Diels-Alder tepkimesinde endo ve ekso ürün oluşumu.

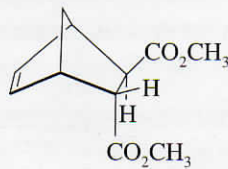
Aşağıdaki tepkimelerden beklediğiniz ürünler nelerdir?

◀ **Problem 13.12**

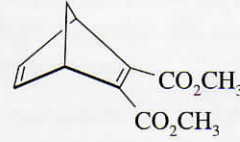


Aşağıdaki bileşiği sentezlemek için hangi dien ve dienofili kullanırsınız?

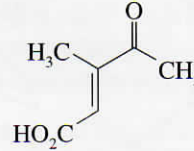
◀ **Problem 13.13**



Problem 13.14 ➤ Diels – Alder tepkimeleri üç bağlı (asetilenik) dienofillerle de oluşur. Aşağıdaki bileşiği hazırlamak için hangi dien ve dienofili kullanırsınız?



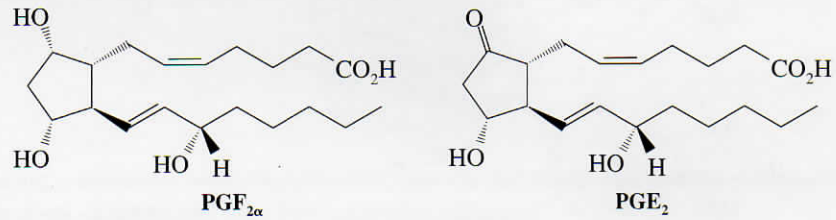
Problem 13.15 ➤ 1,3-Bütadien ve aşağıda gösterilen dienofil, B₁₂ vitamininin sentezinde A. Eschenmoser ve R. B. Woodward tarafından kullanılmıştır. Bu tepkimede oluşabilecek Diels – Alder enantiyomerlerinin yapısını çiziniz ve onların oluşumuna yol açan iki geçiş durumunu gösteriniz.



13.11D Asimetrik Diels – Alder Tepkimeleri

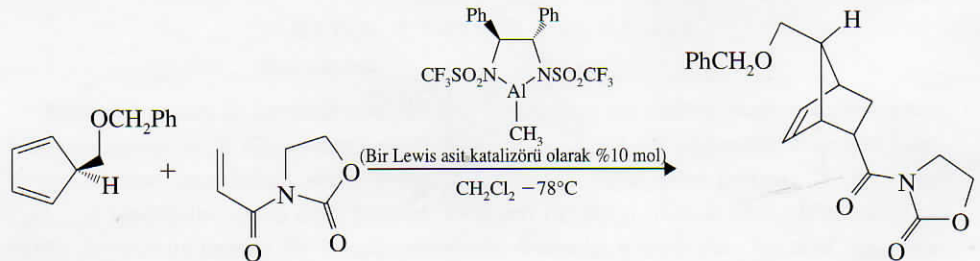
Diels – Alder tepkimelerinde enantiyoseçiciliği teşvik etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri **kiral yardımcıların** kullanımını kapsar. Bir kiral yardımcı, sadece bir enantiyomerik yapıda olan, yani tepkimenin yürüyüşü üzerine bir kiral etki sağlamak için dienofil veya diene bir fonksiyonel grup tarafından takılmış olan gruptur. Tepkime bittikten sonra ve kiral yardımcıının etkisine artık ihtiyaç duyulmadığında, uygun bir tepkimeyle uzaklaştırılır.

Daha iyi bir yaklaşım, kiral yardımcıyı eklemek veya çıkarmak için ayrı bir tepkimenin gerekmediği, bir kiral Lewis asit katalizörünün kullanımıdır. F₂α ve E₂ prostaglandinlerin orijinal sentezinin iyileştirilmesinde E. J. Corey ve arkadaşları tarafından kullanılan tepkime buna iyi bir örnektir.



Prostaglandinler

Burada, kiral Lewis asit katalizörü, sadece olağanüstü etkili enantiyomerik ürün oluşumuna sebep olmaz, aynı zamanda geri kazanılır ve sonraki tepkimelerde tekrar kullanılır.

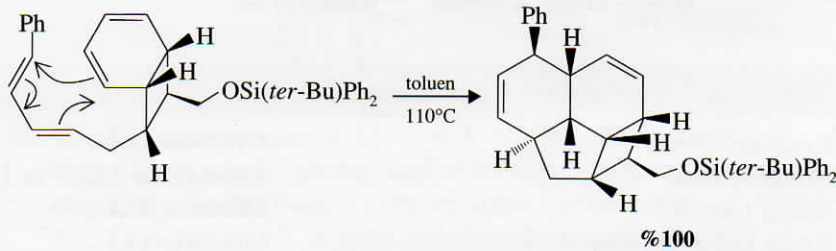


Bu örnekte, kiral katalizörü içeren geçiş durumu, dienofilin, dienin eter fonksiyonel grubuna zıt olan tarafından yaklaşmasını kuvvetlice destekler.

Enantioseçiciliğe yol açan diğer yöntem “**kiron yaklaşımı**”dır. Bu yöntemde Diels – Alder reaktifleri seçilirken tek bir enantiyomerle başlanır ve sentezi hedeflenen moleküldeki stereomerkez bu seçilen enantiyomerden oluşur. “Kiron”daki stereomerkezin kiral etkisi dien ve dienofilin enantioseçici etkileşimine neden olur. Bu yaklaşımın birçok örneği kimya kaynaklarında bulunabilir.

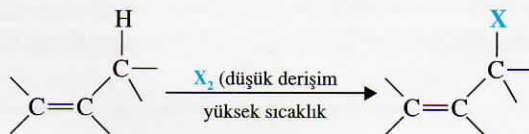
13.11E Molekül İçi Diels – Alder Tepkimesi

Dien ve dienofilin aynı molekülde olduğu Diels – Alder tepkimeleri de vardır. Böyle bir tepkime molekül içi Diels – Alder tepkimesi olarak adlandırılır. Bu tip reaktantlar, istenilen ürünün yapısı bu sterejiye uygun olduğunda birçok kompleks molekülün sentezinde kullanılır. Aşağıdaki tepkime, K. C. Nicolaou (Scripps Araştırma Enstitüsü, Kaliforniya Üniversitesi, San Diego) ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan endiantrik asitlerin (A – D) eldesinde ara ürün olarak kullanılan maddenin sentezini göstermektedir.

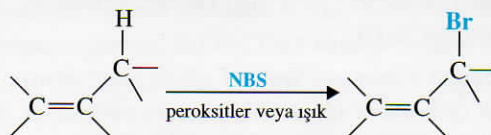


Tepkimelerin Özeti

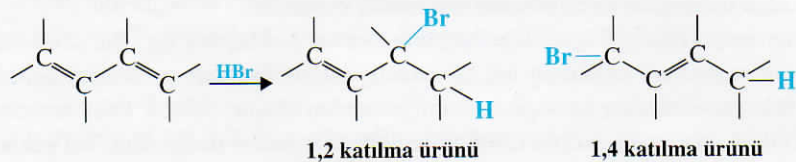
1. Düşük derişimde X_2 ($X = \text{Br}$ veya Cl) ile allilik halojenleme (Alt bölüm 13.2).



2. N-Bromosüksinimit kullanılarak allilik halojenleme (Alt bölüm 13.2B).



3. Konjuge katılma: 1,4 ve 1,2 katılması (Alt bölüm 13.10)



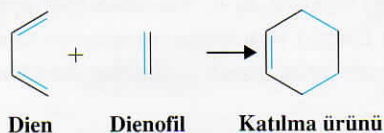
Kinetik kontrol
(düşük sıcaklık)

Termodinamik kontrol
(daha yüksek sıcaklık)

Az

Çok

4. Diels – Alder tepkimesi (Alt bölüm 13.11)



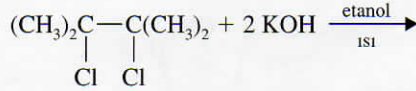
Anahtar Terimler ve Kavramlar

Konjuge sistem	Alt bölüm 13.1
Allilik radikal	Alt bölümler 13.2A ve 13.3
Allilik katyon	Alt bölüm 13.4
Allilik yer değiştirme	Alt bölüm 13.2
Rezonans yapılar (katkı sağlayıcılar)	Alt bölümler 13.3B ve 13.5
Ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) soğurma spektrumu	Alt bölüm 13.9
HOMO	Alt bölüm 13.9B
LUMO	Alt bölüm 13.9B
Kinetik (hız) kontrol	Alt bölüm 13.10A
Termodinamik (denge) kontrol	Alt bölüm 13.10A
Dien	Alt bölüm 13.11
Dienofil	Alt bölüm 13.11
Katılma ürünü	Alt bölüm 13.11
Endo ve ekso gruplar	Alt bölümler 13.11B ve 13.11C
Kiral yardımcı	Alt bölüm 13.11D
Kiron	Alt bölüm 13.11D

EK PROBLEMLER 13.16 Aşağıdakilerden çıkarak 1,3-bütadienin sentezini tasarlayınız.

- | | |
|--|---|
| (a) 1,4-Dibromobütan | (e) $\text{CH}_2=\text{CHCHClCH}_3$ |
| (b) $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ | (f) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ |
| (c) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | (g) $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ |
| (d) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ | |

13.17 Aşağıdaki tepkimede hangi ürünün oluşmasını beklersiniz?

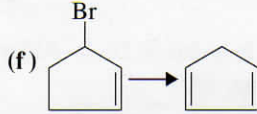
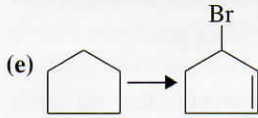


13.18 Aşağıdaki reaktiflerin her biri ile 1,3-bütadienin 1 molünün tepkimesinden hangi ürünlerin oluşmasını beklersiniz? (Eğer tepkime olmuyorsa o şekilde belirtiniz.)

- (a) Bir mol Cl_2 (e) H_2O da bir mol Cl_2
 (b) İki mol Cl_2 (f) Sıcak KMnO_4
 (c) İki mol Br_2 (g) H_2SO_4 , H_2O
 (d) İki mol H_2 , Ni

13.19 Aşağıdaki dönüşümlerin her birinin nasıl gerçekleşebileceğini gösteriniz. (Bazı dönüşümlerde birkaç basamak gerekebilir.)

- (a) 1-Büten \longrightarrow 1,3-bütadien
 (b) 1-Penten \longrightarrow 1,3-pentadien
 (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{BrCH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$
 (d) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$



13.20 Konjuge dienler serbest radikaller ile 1,2 ve 1,4 katılma tepkimesinin her ikisini de verirler. Buna göre, bir örnek olarak, peroksitli ortamda 1,3-bütadiene HBr 'nin bir eşdeğer molünün katılmasını gösteriniz.

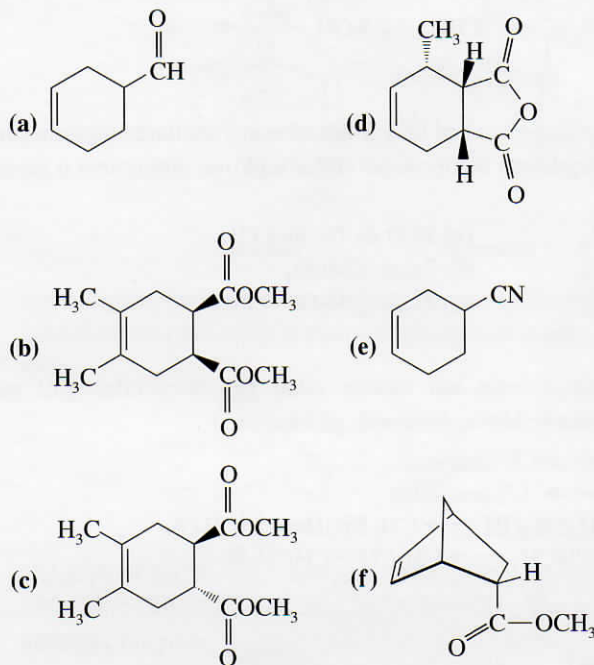
13.21 UV-Vis, İR, NMR ve kütle spektrometresi spektroskopik aletlerdir ve bileşikler hakkında yapısal bilgileri elde etmek için kullanırız. Aşağıdaki bileşik çiftlerinden, bir çiftteki bir bileşiği diğerinden ayırdedebilecek bir spektroskopik yöntem (UV - Vis, İR, NMR ya da kütle spektroskopisi) belirtiniz.

- (a) 1,3-Bütadien ve 1-bütin
 (b) 1,3-Bütadien ve bütan
 (c) Bütan ve $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 (d) 1,3-Bütadien ve $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
 (e) $\text{CH}_2\text{BrCH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ve $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CBrCH}_3$

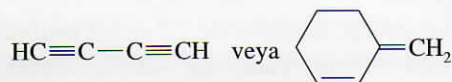
13.22 (a) 1,4-Pentadienin C3'üne bağlanan hidrojen atomları nadiren radikaller tarafından çıkarılabilir. Bu durumu nasıl açıklarsınız? (b) 1,4-Pentadienin C3'üne bağlanan protonların propenin metil hidrojen atomlarından daha asidik olacağı gerçeğine bir açıklama getirebilir misiniz?

13.23 2-Metil-1,3-bütadien (izopren) hidrojen klorür ile 1,4 katılması verdiğinde ana ürün 1-kloro-3-metil-2-bütendir. 1-Kloro-2-metil-2-büten ya çok az oluşur ya da hiç oluşmaz. Bu durumu nasıl açıklayabilirsiniz?

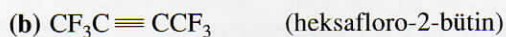
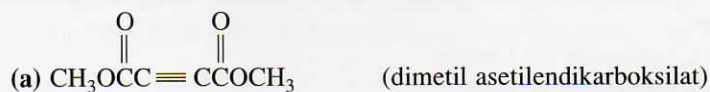
13.24 Aşağıdakilerin her birinin sentezinde, hangi dien ve dienofili kullanırsınız?



13.25 Aşağıdaki bileşiklerin her ikisinin de maleik anhidrit ile Diels–Alder tepkimesi veremeyecek olmalarının sebebini açıklayınız.

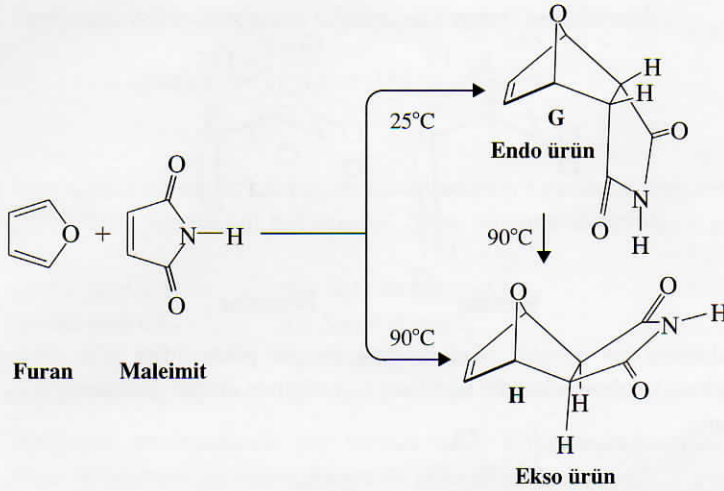


13.26 Asetilenik bileşikler Diels–Alder tepkimesinde dienofil olarak kullanılabilirler (Problem 13.14'e bakınız). 1,3-Bütadienin aşağıdaki reaktifler ile tepkimesinden elde edilmesi beklenen ürünlerin yapılarını yazınız.

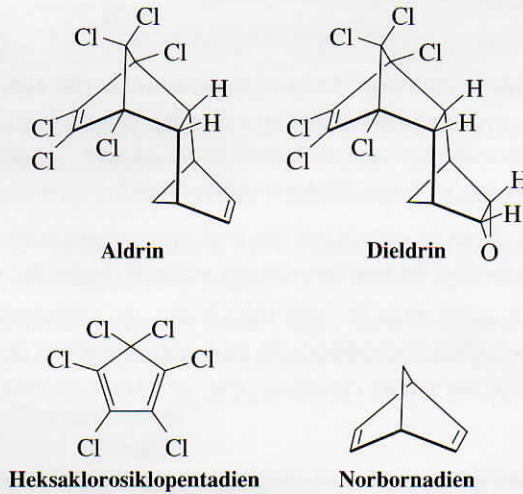


13.27 Siklopentadien eten ile 160–180°C'da bir Diels–Alder tepkimesi verir. Bu tepkime ürününün yapısını yazınız.

13.28 Furan ve maleimit 25°C'da Diels – Alder tepkimesi verdiğinde başlıca endo ürün **G** oluşur. Tepkimesi 90°C'da gerçekleştirildiği zaman, başlıca ürün izomer **H**'dir. Endo ürün 90°C'a ısıtıldığında zaman ekso ürüne izomerleşir. Bu sonuçlar için bir açıklama getiriniz.

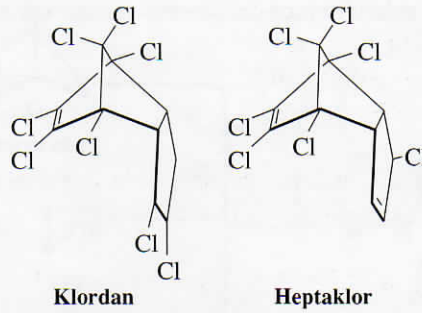


13.29 Aldrin ve dieldrin çok tartışılan iki “sert” böcek öldürücüdür (aşağıya bakınız). [Çevre Koruma Komitesi (EPA) bu böcek öldürücülerin kullanımını muhtemel yan etkileri ve biyolojik olarak ayırtamamaları nedeniyle durdurmuştur.] Aldrinin ticari sentezi norbornadien ve heksaklorosiklopentadien ile başlar. Dieldrin ise aldrenden sentezlenir. Bu sentezlerin nasıl yapılabileceğini gösteriniz.

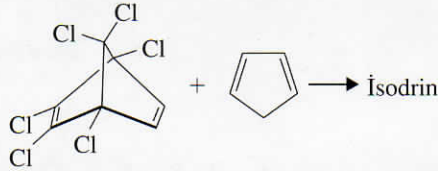


13.30 (a) Aldrinin sentezi için kullanılan norbornadien, asetilen ve siklopentadien-den hazırlanabilir (Problem 13.29). İlgili tepkimeyi gösteriniz.
 (b) Bu ürün, siklopentadienin vinil klorürle tepkimeye sokulup oluşan ürünün bir bazla etkileştirilmesiyle de elde edilebilir. Bu sentezi tasarlayınız.

13.31 Diğer iki güçlü böcek öldürücü (Problem 13.29’a bakınız) klordan ve heptaklordur. Bunların ticari sentezi siklopentadien ve heksaklorosiklopentadien ile başlar. Bu sentezlerin nasıl yapılabileceğini gösteriniz.



- 13.32** Aldrinin bir izomeri olan isodrin, burada gösterildiği gibi, siklopentadien, heksaklorobornadien ile tepkimeye girdiğinde oluşur. İsodrin için bir yapı öneriniz.



- 13.33** $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ derişik HCl ile etkileştirildiğinde iki ürün, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ve $\text{CH}_3\text{CHClCH}=\text{CH}_2$, oluşur. Bunu açıklayan bir mekanizma öneriniz.

- 13.34** 1,3-Bütadienin CH_3OH 'deki bir çözeltisi klor ile etkileştirildiğinde, ürünler $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$ (%30) ve $\text{ClCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$ (%70) dir. Bunların oluşumunu gösteren bir mekanizma yazınız.



- 13.35** *komşu*-Dihalojenürlerin dehidrohalojenlenmesi (iki eşdeğer mol HX 'in çıkarılması) normal olarak bir konjuge dienden daha çok bir alkini verir. Halbuki, 1,2-dibromosikloheksan dehidrohalojenlendiğinde 1,3-sikloheksadien iyi bir verimle elde edilir. Bunu etkileyen etken nedir?

- 13.36** 1-Penten, *N*-bromosüksinimit ile tepkimeye girdiğinde, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ formüllü iki ürün elde edilir. Bu ürünler nelerdir ve nasıl oluşurlar?

- 13.37** 1-Kloro-3-metil-2-büten veya 3-kloro-3-metil-1-büten su içerisinde Ag_2O ile etkileştirildiğinde alkollerin aynı karışımını (AgCl 'e ek olarak) verir: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (%15) ve $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ (%85). (a) Bu ürünlerin



oluşumunu gösteren bir mekanizma yazınız. (b) Oluşan iki alkenin bağıl oranları nasıl açıklanabilir?

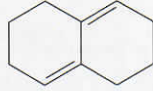
- 13.38** Allenin hidrojenlenme ısısı 298 kJ mol^{-1} 'dür, halbuki propininki 290 kJ mol^{-1} 'dir. (a) Hangi bileşik daha kararlıdır? (b) Allen ile kuvvetli bir bazın etkileştirilmesi propine izomerleşmesine yol açar. Niçin? Açıklayınız.

- 13.39** Dietil eter içerisindeki maleik anhidrit ile furanın (Problem 13.28) karıştırılması erime noktası 125°C olan katı bir kristal verir. Bu bileşik eridiği zaman bir gaz çıkışı olduğunu görürsünüz. Eğer erimiş madde tekrar katılaşmaya bırakılırsa, erime noktası artık 125°C yerine 56°C bulunur. Uygun bir kimya el kitabına bakarak, neler olduğunu açıklayan bir açıklama öneriniz.

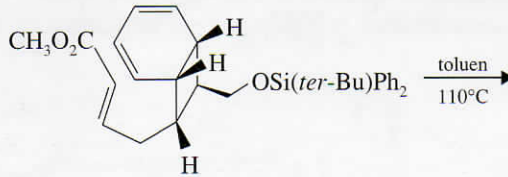
- 13.40** 1,3-Bütadien aşağıdakilerin her biri ile tepkime verdiğinde oluşabilecek ürünlerin yapılarını yazınız.
- (a) $(E)\text{-CH}_3\text{CH=CHCO}_2\text{CH}_3$ (c) $(E)\text{-CH}_3\text{CH=CHCN}$
 (b) $(Z)\text{-CH}_3\text{CH=CHCO}_2\text{CH}_3$ (d) $(Z)\text{-CH}_3\text{CH=CHCN}$

- 13.41** Bütil bromür ve 4-bromo-1-bütenin her ikisi de birincil halojenürler olduğu halde, ikincisi daha hızlı ayrılma verir. Bu davranış asıl açıklanabilir?

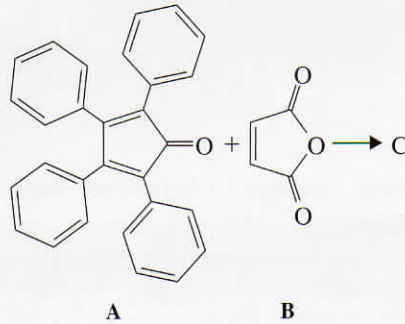
- 13.42** Aşağıda gösterilen molekül bir konjuge dien olmasına rağmen, niçin bir Diels – Alder tepkimesi vermez?



- 13.43** Aşağıdaki tepkimede oluşan ürünün yapısını çiziniz (K. C. Nicolaou tarafından endiandrik asitlerden birinin sentezi esnasında oluştu).



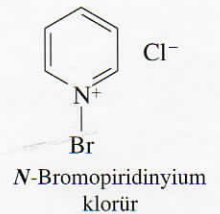
- *13.44** Tetrafenilsiklopentadienon (A) maleik anhidrit (B) ile ısıtıldığında, A'nın koyu eflatun rengi kaybolur, karbon monoksit çıkar ve son ürün olarak C oluşur. Tepkime bir Diels – Alder ara ürünü üzerinden yürür. C bileşiği δ 3,7; 7,1; 7,3 ve 7,4'de birli ^1H NMR piklerine sahiptir (alan oranları 1 : 2 : 4 : 4).



C bir eşdeğer mol bromürle tepkimeye girerse, iki hidrojen atomunun yükseltgenme sonucu çıkmasıyla iki eşdeğer mol HBr oluşur. Meydana gelen ürün D'dir. D sadece δ 7,2; 7,3, ve 7,5'de ^1H NMR pikleri verir (alan oranları 1 : 2 : 2).

C ve D'nin yapıları nasıldır?

- *13.45** (a) Siklopentadienle ilgili bir çalışmada siklopentadien ile BrCl (piridin katılma ürünü şeklinde 1, N-bromopiridinyum klorür olarak tepkimeye sokulduğunda baskın olarak BrCl'nin 1,2-katılma ürünü oluştu. Katılma markovnikov katılmasıdır ve basit alkenlere bromür katılmasının stereokimyasına benzer. Ürünün yapısını çiziniz. (b) BrCl'nin kendini serbest olarak kendi kendine kullanıldığı zaman (yani pridin katılma kompleksi olarak değil) cis-1,4-katılması baskındır. Bu ürünün yapısını çiziniz. (c) Yukarıdaki iki katılma ürününün metilen grupları ^1H NMR spektrumları ile ayırdedilebilir ki bunlar:



İzomer 1 için:

 CH_2 'nin H_a 'sı: δ 2,57 (çift üçlü, J değerleri 2,5 ve 16 Hz) CH_2 'nin H_b 'si: δ 3,14 (çift üçlü, J değerleri 6,6 ve 16 Hz)

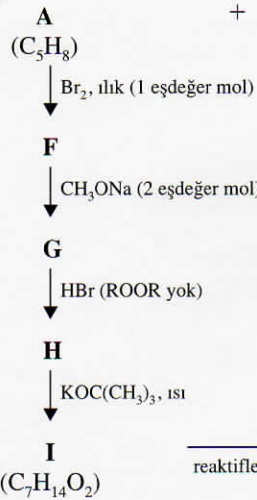
İzomer 2 için:

 CH_2 'nin H_a 'sı: δ 2,76 (geniş ikili, J değeri 18 Hz) CH_2 'nin H_b 'si: δ 3,35 (çift ikili, J değerleri 5,5 ve 18 Hz)

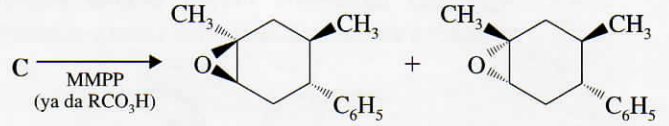
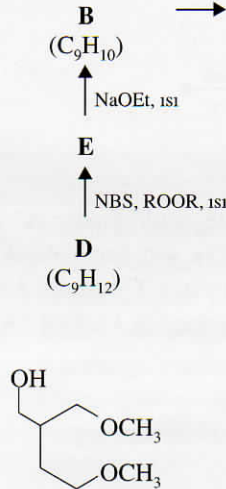
Hangi izomer hangisidir?

ÖĞRENME GRUBU
PROBLEMLERİ

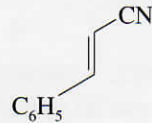
1. Aşağıda “yol haritası” verilmiş problemde A’dan I’ya kadar olan bileşiklerin yapısını aydınlatınız. Verilmeyen her bir reaktifi belirtiniz.



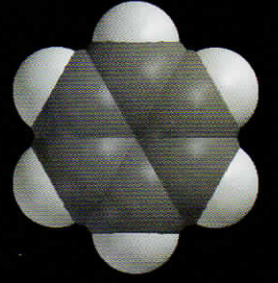
reaktifler?



2. (a) 2-Metil-2-bütenin, 2-metil-1,3-bütadiene nasıl dönüştüğünü gösteren tepkimeleri yazınız.
- (b) Etilbenzenin aşağıdaki bileşiğe nasıl dönüştüğünü gösteren tepkimeleri yazınız.



- (c) (b)’de gösterilen bileşik ile 2-metil-1,3-bütadienin tepkimesi sonucunda oluşabilecek Diels – Alder ürünlerinin yapılarını yazınız.



Aromatik Bileşikler

“Yeşil” Kimya

Yirmibirinci yüzyılda, kimyacıların, acil olarak çevre dostu “yeşil” yöntemler geliştirme zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Çevre bakımından iyi olan kimya, özellikle, dünya çapında yıllık milyarlarca tona varabilen bileşik sentezi yapan kimya sanayinde önemlidir. Büyük ölçekli bir sürecin çevreye etkisini azaltacak pek çok yol düşünebiliriz. Tepkimeyi tehlikeli olabilecek organik çözücüler yerine daha güvenli su-esaslı sistemlerde yapabilir, ısı vererek yapma yerine ortam sıcaklığında yürütebilir ve geri döngülü olabilecek maddeleri kullanabiliriz. Ayrıca, zehirli maddelerin kullanımını içermeyen ve bunları süreç içerisinde üretmeyen yolları kullanabiliriz. Bunların hepsi, kaynakların tüketilmesini veya sürecin çevredeki kirlenmeye yol açan etkisini azaltabilir. Bilinen bir karsinogen madde olan benzenin yerine daha güvenli olanların kullanıldığı iki yeni olasılığı ele alalım. (Benzenin bir moleküler modeli, yeniden döngüye giren maddelerin fotoğrafının üst kısmında gösterilmiştir.)

Kimya sanayinde, polistiren (ve bileşiminde stiren olan diğer polimerlerin) üretiminde monomer olarak her yıl büyük miktarlarla stiren kullanılır. Benzeni stirene dönüştürmek için halen kullanılan endüstriyel yöntem iki basamak içerir: Friedel–Crafts alkil-

lemesi (Altbölüm 15.6) ve ardından bunu izleyen bir dehidrohalojenleme. Kaliforniya Üniversitesi'nden O. L. Chapman (Los Angeles) tasarımı iyi (daha zararsız) yeni bir stiren sentezi geliştirmiştir. Chapman'ın yönteminde, ksilen karışımları (karsinojen olmayan bileşikler) tek bir basamakta stirene dönüştürülür. Bu yeni yöntem her yıl milyarlarca ton benzenin kullanılmasını önleme potansiyeline sahiptir.

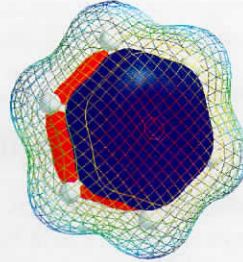
Benzene dayalı sanayiye terketmeye fırsat sağlayacak bir başka yöntem, adipik asitin farklı bir yolla üretiminin geliştirilmesiyle ortaya çıkabilecektir. Günümüz sanayisi yılda hemen hemen 1 milyon ton gibi çok büyük miktarda adipik asiti naylon üretimi için kullanmaktadır. Adipik asit, yaygın olarak, benzenden çıkılarak üretilmektedir. Günümüzde Michigan Eyalet Üniversitesi'nden J. W. Frost, genleri amaca uygun şekilde değiştirilmiş bakteriler kullanarak adipik asit üretimini gerçekleştirmek için araştırmalar yapmaktadır. Bu yöntem benzene olan ihtiyacı yok edebileceği gibi aynı zamanda benzenin yer aldığı süreçte istenmeyen yan ürün olarak oluşan nitröz oksitin meydana gelmesini de önlemiş olacaktır. Nitröz oksit ozon tabakasını tahrip ettiği gibi sera etkisi de yaratır.

Bu örnekler, öğrencilere, gelecekte karşılaçacakları bu tür sorunlara karşı hazır olmaları ve bu tür problemleri çözme konusunda kendilerini çok iyi eğitilmiş kimyacılar olarak yetiştirmeye zorunlu olduklarını gösterme açısından önemlidir.

14.1	Giriş
14.2	Benzen
	Türevlerinin
	Adlandırılması
14.3	Benzenin
	Tepkimeleri
14.4	Benzenin Kekulé
	Yapısı
14.5	Benzenin
	Kararlılığı
14.6	Benzenin Yapısıyla
	İlgili Modern Teoriler
14.7	Hückel Kuralı:
	$(4n + 2)\pi$ Elektron Kuralı
14.8	Diğer Aromatik
	Bileşikler
14.9	Heterohalkalı
	Aromatik Bileşikler
14.10	Biyokimyada
	Aromatik Bileşikler
14.11	Aromatik
	Bileşiklerin Spektroskopisi

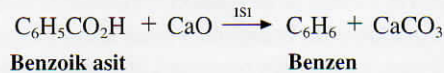
14.1 GİRİŞ

Organik kimyacıların aromatik bileşikler olarak sınıflandırılan (Altbölüm 2.20) bileşikler üzerinde çalışmaları, İngiliz kimyacı Michael Faraday (Kraliyet Enstitüsü) tarafından 1825 yılında yeni bir hidrokarbonun bulunması ile başlamıştır. Faraday, günümüzde benzen olarak adlandırdığımız bu yeni hidrokarbonu "hidrojenin bikarbüreti" olarak isimlendirmiştir. Faraday, benzeni, balina yağının piroliz edilmesiyle elde edilen sıkıştırılmış aydınlatma gazından elde etmiştir.



Benzenin π moleküler orbitallerinden birisinin van der Waals yüzeyindeki elektrostatik potansiyelinin ağ şeklindeki gösterimi arasından görünüşü.

1834'te Alman kimyacı Eilhardt Mitscherlich (Berlin Üniversitesi) benzeni, benzoik asiti kalsiyum oksitle ısıtarak sentezlemiş ve buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak benzenin molekül formülünün C_6H_6 olduğunu göstermiştir.



Benzenin molekül formülü çok şaşırtıcı idi. Benzende *sadece karbon atomu kadar hidrojen atomu vardı*. O zamana kadar bilinen bileşiklerin pek çoğundaki hidrojen atomlarının karbon atomlarına oranı çoğunlukla iki kat veya daha fazlaydı. C_6H_6 (veya C_nH_{2n-6}) formülüne sahip olan benzen, hidrojen eksikliği indeksi dört olduğundan oldukça doymamış yapıda bir bileşik olabilirdi. Sonuçta, kimyacılar, benzeni ilgi çekici

ve alışılmamış özelliklerinden dolayı yeni sınıf bir bileşik olarak algılamaya başladılar. Altbölüm 14.3'te göreceğimiz gibi benzen, oldukça doymamış yapıda olmasına rağmen bu bileşiklerden beklenen davranışları göstermez.

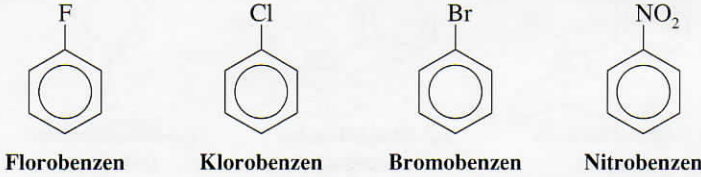
Ondokuzuncu yüzyılın sonlarında Kekulé–Couper–Butlerov değerlik teorisi; sistematik olarak, bilinen bütün organik bileşiklere uygulandı. Bu çalışma sonuçlarından biri, organik bileşikler iki geniş sınıftan birisine yerleştirmek oldu. Bileşikler **alifatik** ya da **aromatik** olarak sınıflandırıldı. Bir bileşiğin alifatik olarak sınıflandırılması, onun “yağa benzer” kimyasal davranış gösterdiği anlamına geliyordu. (Günümüzde ise bileşiğin alkan, alken, alkin veya türevlerinden birisi gibi tepkimeye girdiği anlamına gelir.) Bir bileşiğin aromatik olarak sınıflandırılması, onun hidrojen/karbon oranının düşük ve “güzel kokulu” olması demektir. İlk aromatik bileşiklerin çoğu balzam, reçine veya uçucu yağlardan elde edildi. Bunlar arasında benzaldehit (acı badem yağından), benzoik asit ve benzil alkol (benzoin sakızından) ve toluen (tolu balzamından) yer alıyordu.

İlk bulunan aromatik bileşiklerin altı karbon atomu içerdiği ve bu bileşiklerin kimyasal dönüşümleri ve bozulmalarının çoğunda bu altı karbon biriminin korunduğunu ilk farkedene Kekulé oldu. Benzen bu yeni serinin temel bileşiği olarak tanımlandı.

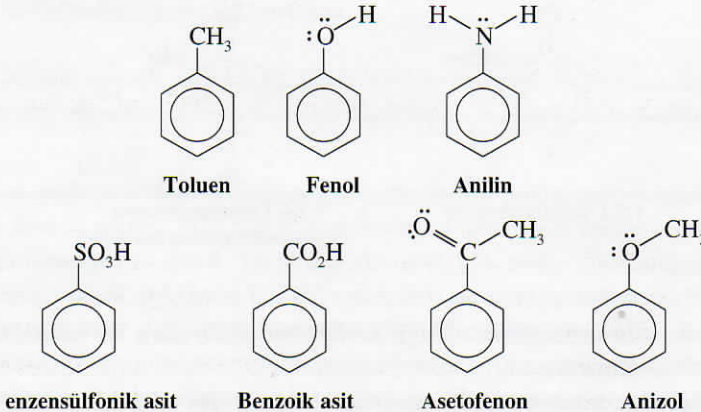
Bu yeni bileşik grubunun kokularından çok daha önemli olan ayırıcı özelliklerinin olduğunun bulunması, “aromatik” teriminin daha çok kimyasal anlam kazanmasının başlamasına yol açtı. Bu bölümde aromatik teriminin anlamının, kimyacıların aromatik bileşiklerin özelliklerini ve tepkimelerini daha ayrıntılı öğrenmeleriyle ortaya çıktığını göreceğiz.

14.2 BENZEN TÜREVLERİNİN ADLANDIRILMASI

Monosüstitüe benzenlerin adlandırılmasında iki sistem kullanılır. Bazı bileşiklerde *benzen* temel ad olarak alınır ve süstitüent, basitçe bir ön ek ile belirtilir. Örneğin,



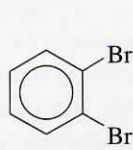
Diğer bileşikler için, süstitüent ve benzen halkası birlikte yeni bir temel ad oluştururlar. Metilbenzen genellikle *toluen*, hidroksibenzen hemen hemen daima *fenol*, aminobenzen çoğu zaman *anilin* olarak adlandırılır. Bu bileşikler ve diğer örnekler aşağıda verilmiştir.



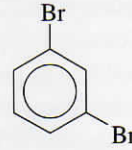


Rakamlar, iki veya daha fazla süstituent için kullanılabilir fakat *orto*, *meta* ve *para* terimleri ikiden fazla süstituent için asla kullanılmamalıdır.

İki süstituent varsa bunların bağıl konumları *orto*, *meta* ve *para* (*o*-, *m*- ve *p*- olarak kısaltılır) ön ekleri ile veya rakamlarla belirtilir. Dibromobenzenler için;



1,2-Dibromobenzen
(*o*-dibromobenzen)
orto

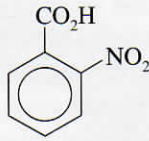


1,3-Dibromobenzen
(*m*-dibromobenzen)
meta

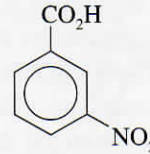


1,4-Dibromobenzen
(*p*-dibromobenzen)
para

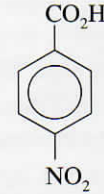
ve nitrobenzoik asitler için:



2-Nitrobenzoik asit
(*o*-nitrobenzoik asit)

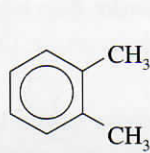


3-Nitrobenzoik asit
(*m*-nitrobenzoik asit)

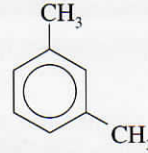


4-Nitrobenzoik asit
(*p*-nitrobenzoik asit)

Dimetilbenzenler sıklıkla *ksilenler* olarak adlandırılırlar.



1,2-Dimetilbenzen
(*o*-ksilen)

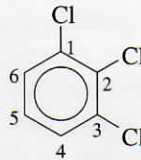


1,3-Dimetilbenzen
(*m*-ksilen)

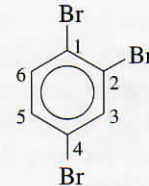


1,4-Dimetilbenzen
(*p*-ksilen)

Benzen halkasında ikiden fazla grup varsa, bunların konumları *rakamlar* kullanılarak belirtilir. Örnek olarak aşağıdaki iki bileşiği ele alalım.



1,2,3-Triklorobenzen

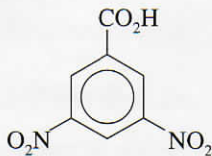


1,2,4-Tribromobenzen
(1,3,4-tribromobenzen değil)

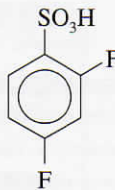
Benzen halkası, *süstituentlerin olduğu yerlere mümkün olan en küçük numaralar* verilecek şekilde numaralanır.

İkiden fazla süstituent varsa ve süstituentler farklı ise alfabetik sırada yazılırlar.

Bir sübstitüent, benzen halkası ile yeni bir temel adı oluşturduğunda, sübstitüentin 1 konumunda olduğu varsayılır ve yeni temel ad kullanılır.

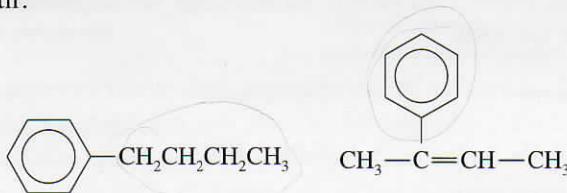


3,5-Dinitrobenzoik asit



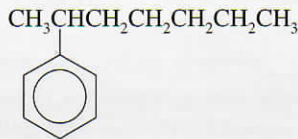
2,4-Diflorobenzensülfonik asit

C_6H_5 grubu sübstitüent olarak isimlendirildiğinde **fenil** grubu olarak adlandırılır. Bir doymuş grup ve bir benzen halkasından oluşan bir hidrokarbon daha büyük olan yapısal birimin bir türevi olarak isimlendirilir. Ancak, zincir doymamış bir yapıdaysa bileşik halka büyüklüğüne bakılmaksızın zincirin türevi olarak adlandırılabilir. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir:



Bütilbenzen

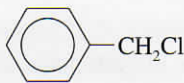
2-Fenil-2-büten



2-Fenilheptan

Fenil grubu çoğu zaman C_6H_5- , $Ph-$ veya $\phi-$ olarak kısaltılır.

Benzil adı fenilmetil grubu yerine kullanılan bir isimdir ve bazen kısaltılmış şekli olan Bz kullanılır.

Benzil grubu
(Fenilmetil grubu)Benzil klorür
(fenilmetil klorür)

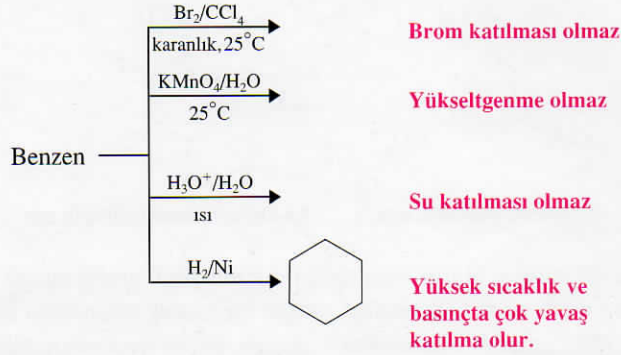
Yaygın aromatik gruplar için olan kısaltmalara dikkat ediniz.

14.3 BENZENİN TEPKİMLERİ

Ondokuzuncu yüzyılın ortalarında benzen, kimyacılar için gerçek bir bilmece olmuştu. Formülünden (Altbölüm 14.1) benzenin oldukça doymamış yapıda olduğunu biliyor ve doymamış bileşikler gibi tepkimeye girmesini bekliyorlardı. Alkene karbon tetraklorür içerisinde *brom katılmasında* olduğu gibi bromun rengini gidermesini beklediler, *yükseltgenerek* sulu potasyum permanganatın rengini değiştireceğini ve kuvvetli asitlerin varlığında *su katabileceğini* umdular.

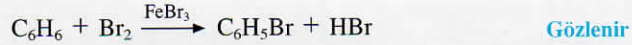
Benzen bunların hiçbirini yapmaz. Benzen karanlıkta karbon tetraklorür içerisinde bromla veya sulu potasyum permanganatla ya da seyreltik asitlerle etkileştirildiğinde

beklenen tepkimelerin hiçbiri olmaz. Benzen, çok ince öğütülmüş nikelin varlığında, ancak yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınç altında hidrojen katar.



Benzen bromla, sadece ferrik klorür gibi bir Lewis asit katalizörü eşliğinde tepkimeye girer. Ancak, şaşırtıcı bir şekilde katılma değil yer değiştirme tepkimesi —**benzende yer değiştirme** verir.

Yer değiştirme



Katılma



Benzen bromla tepkimeye girdiğinde *sadece bir monobromobenzen* oluşur. Yani, ürünler arasında formülü $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ olan yalnızca bir bileşik vardır. Benzer şekilde benzen klorlandığında *sadece bir monoklorobenzen* elde edilir.

Bu gözlemler için iki mümkün açıklama getirilebilir. İlki, bu reaktiflere karşı altı hidrojen atomundan sadece birisi etkindir. İkincisi, benzendeki altı hidrojen atomunun tümü özdeş olduğu için bunlardan birinin bir sübstitüentle yer değiştirmesi her zaman aynı ürünü verir. Daha sonra göreceğimiz gibi ikinci açıklama doğrudur.

Problem 14.1

➤ Aşağıda molekül formülü C_6H_6 olan dört bileşik verilmiştir. Bir hidrojen bir bromla yer değiştirirse, bu bileşiklerden hangisi sadece bir tane mono-yer değiştirme ürünü verir?

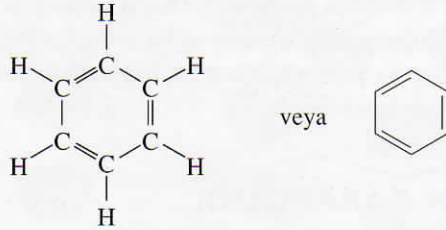


14.4 BENZENİN KEKULÉ YAPISI

1865 yılında yapı teorisini (Alt bölüm 1.3) ortaya atan Kekulé, benzen* için günümüzde halen kullanılan ilk belirgin yapıyı önermiştir (daha sonra da göreceğimiz gibi, biz, Kekulé'nin verdiği anlamdan farklı bir anlam vereceğiz). Kekulé, benzendeki karbon atomlarının halkada birbirlerini izleyen birli ve ikili bağlarla bağlı olarak yer aldığı ve her bir karbon atomuna bir hidrojen atomunun bağlı olduğu bir yapı ileri sürmüştür. Bu

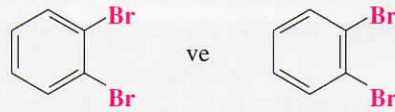
*1861'de Avusturyalı kimyacı Johann Josef Loschmidt, benzen halkasını dairesel olarak göstermiş, ancak karbon atomlarının halkada gerçek olarak nasıl düzenlendiklerini belirtmek için bir girişimde bulunmamıştır.

yapı, karbon atomlarının dört bağ yaptığı ve benzendeki hidrojen atomlarının tümünün eşdeğer olduğu yapı teorisinin gereklerini sağlamaktadır.



Benzenin Kekulé formülü

Ancak kısa bir süre sonra Kekulé yapısı ile ilgili bir problem ortaya çıktı. Kekulé yapısı iki farklı, 1,2-dibromobenzenin olması gerektiğini önerir. Bu hayali bileşiklerin (aşağıda) birinde brom içeren karbon atomları bir birli bağla, diğerinde ise bir ikili bağla ayrılır. Ancak, şimdiye kadar sadece bir tane 1,2-dibromobenzen bulunmuştur.



Kekulé, bu karşı çıkışı uygun bir şekilde açıklamak için, benzenin (ve benzen türevlerinin) bu iki şeklinin bir denge halinde bulunduğunu ve dengenin, bunların ayrı bileşikler şeklinde ayrılmasını önleyecek kadar yüksek bir hızla oluştuğunu ileri sürdü. Bundan dolayı bu iki 1,2-dibromobenzen çok hızlı bir şekilde dengeye gelecekti ve bu da kimyacıların neden bu iki yapıyı ayrı ayrı elde edemediğini açıklıyordu.



Bu önerinin doğru olmadığını ve böyle bir dengenin var olmadığını biliyoruz. Bununla birlikte, benzen yapısı için Kekulé formülü ilerisi için önemli bir adımdır ve pek çok pratik nedenle günümüzde halen kullanılmaktadır. Ancak anlamının farklı olduğunu biliyoruz.

Benzenin katılma yerine yer değiştirme ile tepkimeye girme eğilimi aromatiklik kavramına yeni bir anlayış getirir. Bir bileşiğin aromatik olarak adlandırılması için yüksek derecede doymamış olmasına karşın deneysel olarak katılma tepkimelerinden çok yer değiştirme tepkimeleri vermesi gerekir.

1900'den önce kimyacılar, aromatikliği sağlayan yapı özelliklerinden birisinin, halkalı bileşiklerin birbirini izleyen birli ve ikili bağlara sahip olması gerekliliği olduğunu kabul etmişlerdi. O yıllarda sadece benzen ve benzen türevleri (yani altı üyeli halkalı bileşikler) bilinen aromatik bileşikler olduğundan, kimyacılar, doğal olarak başka örnekler aradılar, siklooktatetraen bileşiği en yakın aday olarak görüldü.



Siklooktatetraen

1911 yılında, Richard Willstätter, siklooktatetreni sentezlemeyi başardı. Bununla birlikte Willstätter, bu bileşiğin tam olarak benzene benzemediğini buldu. Siklooktatetra-

en bromla katılma tepkimesi veriyor, hızla hidrojen katıyor, potasyum permanganat çözeltileleriyle yükseltgeniyordu ve bundan dolayı da açık bir şekilde *aromatik olmadığı* anlaşıyordu. Bu bulgular Willstätter'de büyük bir hayal kırıklığına sebep olmuştu. Ancak, bu bileşiğin aromatik olduğunu kanıtlayamayan bu sonuçlar oldukça önemliydi. Sonuç olarak, kimyacıların, benzenin aromatikliğinin kaynağını anlayabilmek için çok daha ayrıntılı araştırmalar yapması gerekiyordu.

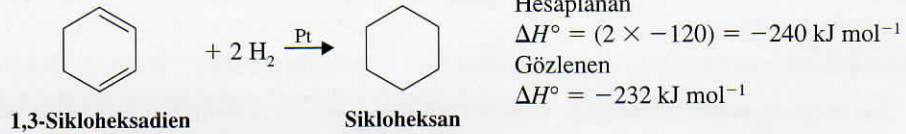
14.5 BENZENİN KARARLILIĞI

Benzenin Kekulé yapısına dayanarak katılmaya uğramasını umarken, beklenmedik bir şekilde yer değiştirme tepkimesi verdiğini görmüştük. Benzen bir başka durumda da beklenmeyen bir davranış sergiler: Kekulé'nin önerdiği yapıdan *daha karardır*. Bunun nasıl olduğunu görmek için aşağıda verilen termokimyasal sonuçları göz önüne alalım.

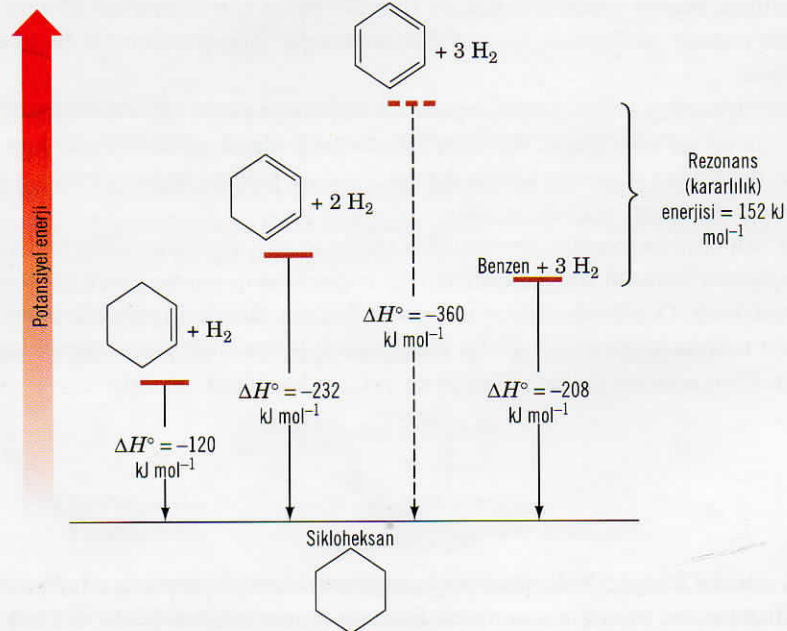
Bir tek ikili bağ içeren altı üyeli bir halka olan sikloheksen, kolaylıkla hidrojenlenerek sikloheksana dönüştürülebilir. Bu tepkimenin ΔH° değeri ölçüldüğünde -120 kJ mol^{-1} olduğu bulunmuştur; bu değer, sübstitüe alkenler için bulunan değerlere çok yakındır.



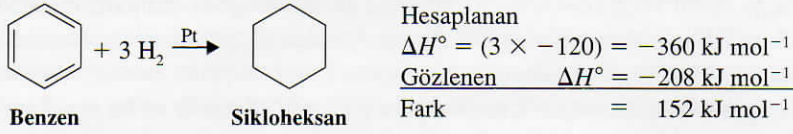
1,3-Sikloheksadien hidrojenlendiğinde yaklaşık iki kat fazla ısıya çıkması gerekir ki bu durumda ΔH° yaklaşık -240 kJ mol^{-1} 'e eşit olmalıdır. Böyle bir deney yapıldığında ise sonuç $\Delta H^\circ = -232 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Bu sonuç hesapladığımız değere çok yakındır ve fark, konjuge ikili bağların izole (ayrık) ikili bağlardan daha kararlı olduğu gerçeğinin dikkate alınmasıyla açıklanabilir (Alt bölüm 13.8).



Şekil 14.1 Sikloheksan, 1,3-sikloheksadien, 1,3,5-sikloheksatrien (hayali) ve benzenin bağıl kararlılıkları.



Bu düşünceyi genişleterek benzeni basitçe 1,3,5-sikloheksatrien olarak düşünürsek, bu bileşiğin hidrojenlenmesinden yaklaşık 350 kJ mol^{-1} enerjinin açığa çıkmasını bekleriz. Bu deney gerçekleştirildiğinde ise sonuç şaşırtıcı biçimde farklıdır. Tepkime eksotermiktir fakat sadece 208 kJ mol^{-1} ısı açığa çıkar.



Sonuçlar Şekil 14.2'deki gibi gösterildiğinde benzenin hesapladığımız değere göre olması gerekenden çok daha kararlı olduğu açıkça görülür. Hayali olarak var saydığımız 1,3,5-sikloheksatrienden 152 kJ mol^{-1} daha kararlıdır. Gerçekte açığa çıkan ve Kekulé yapısına dayanarak hesaplanan ısı miktarları arasındaki farka bileşiğin **rezonans enerjisi** denir.

14.6 BENZENİN YAPISIYLA İLGİLİ MODERN TEORİLER

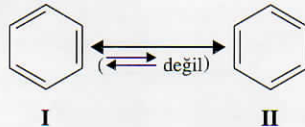
1920'lerde kuantum mekaniğinin gelişimine kadar benzenin olağan dışı davranışı ve kararlılığı anlaşılamamıştır. Kuantum mekaniği, daha önce gördüğümüz gibi, moleküllerdeki bağların açıklanmasını iki yolla yapar: rezonans teorisi ve moleküler orbital teorisi. Şimdi bunların her ikisinin de benzene uygulanışına bakalım.

14.6A Benzenin Yapısının Rezonansla Açıklanması

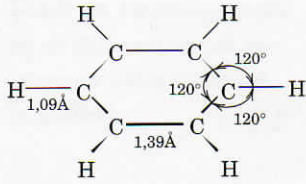
Rezonans teorisi (Altbölümler 1.8 ve 13.5), bir molekül için *sadece elektronlarının konumlarının farklı olduğu* iki veya daha fazla Lewis yapısı yazılabildiğinde, bu yapıların hiç birisinin bileşiğin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile tam bir uyum içerisinde olmadığı esasına dayanır. Eğer bunu kabul edersek, benzen için olan iki Kekulé yapısının (**I** ve **II**) doğasını anlayabiliriz. İki Kekulé yapısı sadece elektronlarının konumları bakımından farklıdır. Bu yüzden, **I** ve **II** yapıları, Kekulé'nin önerdiği gibi dengedeki iki farklı molekülü temsil etmezler. Oysa bu yapılar, klasik değerlik teorisi kurallarına göre moleküler formülün kısıtlamaları içinde benzen için ulaşabileceğimiz en yakın yapılar ve altı hidrojen atomu da kimyasal olarak eşdeğerdir. Kekulé yapıları ile ilgili sorun, bu yapıların Lewis yapıları olması ve Lewis yapılarının da elektronları yerleşik olarak göstermesidir. (Halbuki daha sonra göreceğimiz gibi, benzendeki elektronlar yerleşik değil dağılmıştır.) Rezonans teorisi bize bu tür zorluklarla karşılaştığımızda ne yapmamız gerektiğini ve çıkış yolunu gösterir. Rezonans teorisi ayrıca bize, benzenin gerçek molekül yapısını göstermek için yapıya katkıda bulunan **I** ve **II** rezonans yapılarını kullanmamızı belirtir. **I** ve **II** yapıları, aralarına çift başlı bir ok konularak birleştirilmeli araya iki ayrı ok konulmamalıdır (iki ayrı ok, kimyasal dengenin belirtilmesi için kullanılan bir semboldür). Tekrar vurgularsak **I** ve **II** yapıları denge halinde değildir. Onlar, gerçek moleküllerin yapıları da değildir; değerlik teorisinin basit kurallarıyla ulaşabileceğimiz en yakın yapılar, fakat gerçek molekülü bir melez olarak düşünmemize çok yardımcı olacaklardır.



Benzende Rezonans



Yapılara daha dikkatli bakalım. Yapı **I**'deki bütün birli bağlar yapı **II**'deki ikili bağlardır. **I** ve **II** yapılarını karıştırırsak yani, onların bir melezini oluşturursak o zaman



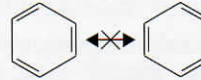
Şekil 14.2 Benzendeki bağ açıları ve bağ uzunlukları. (Yalnızca σ bağları gösterilmiştir.)

benzendeki karbon–karbon bağları ne birli ne de ikili bağ olacaktır. Bağ dereceleri birli bağ ile ikili bağ arasındadır. Bu sonuç, deneysel olarak bulduğumuzla tam olarak aynıdır. Spektroskopik ölçümler, benzen molekülünün düzlemsel ve bütün karbon–karbon bağlarının eşit uzunlukta olduğunu göstermiştir. Ayrıca benzendeki karbon–karbon bağı uzunluğu (Şekil 14.2) 1,39 Å'dur ve bu değer sp^2 melezleşmiş atomlardaki karbon–karbon birli bağları için olan değerle (1,47 Å) (bkz Çizelge 13.1) karbon–karbon ikili bağları için bulunan değer (1,33 Å) arasındadır.

Melez yapı, düzgün altıgen içine bir daire çizilerek gösterilir ve bu yeni formül (III) benzen için günümüzde en çok kullanılan formüldür. Ancak, elektronların göz önüne alınmasının gerekli olduğu durumlar vardır ve bu amaçla Kekulé yapılarından herhangi birini kullanabiliriz. Kekulé formülünde elektronlar gayet açık olarak seçilirken bir daire veya dairenin bir kısmı ile gösterilen elektronların sayıları belirsizdir. Benzenin formülündeki daire altı elektronun benzen halkasındaki altı karbon atomu üzerinde dağıldığını gösterir. Diğer aromatik sistemlerde ise daire, altıdan farklı sayıda elektronun halkada dağıldığını gösterebilir.

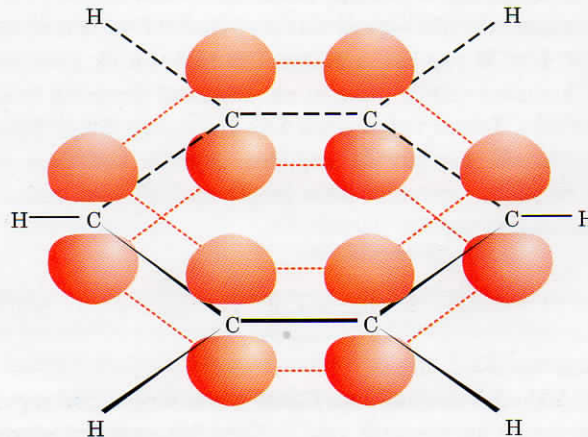


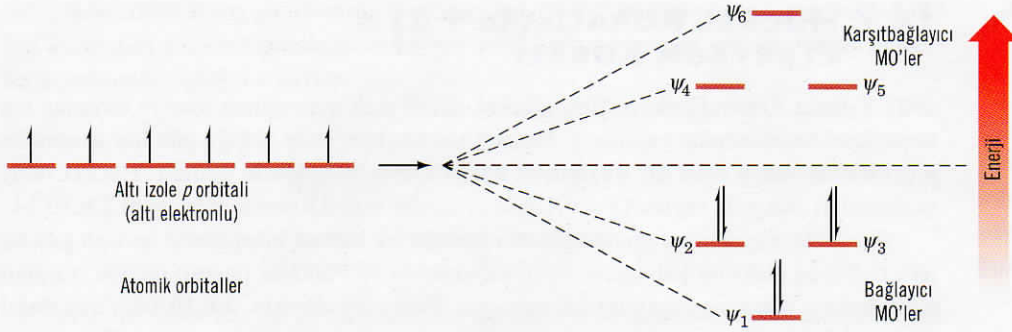
Problem 14.2 ➤ Benzen 1,3,5-sikloheksatrien olsaydı, karbon–karbon bağları, aşağıdaki yapılarda belirtildiği gibi dönüşümlü olarak bir uzun bir kısa olurdu. Bununla birlikte, bu yapıları rezonans yapıları olarak düşünmek (ya da bunları iki başlı okla birleştirmek) rezonans teorisinin temel ilkelerine aykırıdır. Açıklayınız.



Rezonans teorisi (Altbölüm 13.5) ayrıca, bir molekül için eşdeğer rezonans yapılar yazılabildiği durumlarda molekülün (veya melezin), ayrı ayrı rezonans yapıların (var olsalardı) her birinden çok daha kararlı olduğunu belirtir. Rezonans teorisi, hayali

Şekil 14.3 Benzende stilize edilmiş p orbitalleri. Orbital örtüşmesi, loblar arasındaki kırmızı noktalarla gösterilmiştir.





Şekil 14.4 Altı p orbitalinin (her biri benzendeki farklı karbondan) altı π molekül orbitalini oluşturmak için nasıl birleştiği. Moleküler orbitallerden üçünün enerjisi izole p orbitallerinin enerjisinden daha düşüktür; bunlar bağlayıcı molekül orbitalleridir. Moleküler orbitallerden üçünün enerjisi izole p orbitallerinin enerjisinden daha yüksektir; bunlar karşıtbağlayıcı molekül orbitalleridir. Ψ_2 ve Ψ_3 orbitalleri aynı enerjilidir ve bunlar dejenere (yozlaşmış) olarak adlandırılır. Aynı durum Ψ_4 ve Ψ_5 orbitalleri için de geçerlidir.

olarak var olduğu kabul edilen 1,3,5-sikloheksatrien ile karşılaştırıldığında benzenin daha fazla kararlı olmasını açıklar. Bu nedenle, benzen ile birlikte anılan bu fazladan kararlılığa *rezonans enerjisi* denir.

14.6B Benzenin Yapısının Moleküler Orbital Teorisiyle Açıklanması

Benzen halkasındaki karbon atomlarının bağ açılarının 120° olması, karbon atomlarının sp^2 melezleşmiş olduğunu belirtir. Bu düşüncüyü kabul edersek, ve Şekil 14.3'te gösterildiği gibi sp^2 karbon atomlarından altı üyeli düzlemsel bir halka oluşturursak, benzenin başka bir şekli ortaya çıkmaya başlar. Karbon karbon bağ uzunluklarının tamamı $1,39 \text{ \AA}$ olduğundan p orbitalleri, etkili bir şekilde örtüşmek için gerçekten yeterince yakındır (kırmızı kesikli çizgilerle gösterilmiştir). p Orbitalleri tüm halka etrafında eşdeğer biçimde örtüşürler.

Moleküler orbital teorisine göre, örtüşen altı p orbitali altı π molekül orbitali takımını oluşturmak üzere birleşir. Ayrıca moleküler orbital teorisi, π molekül orbitallerinin bağl enerjilerini hesaplamamıza da imkan sağlar. Bu hesaplamalar tartışmamızın dışındadır fakat bu enerji seviyeleri Şekil 14.4'te gösterilmiştir.

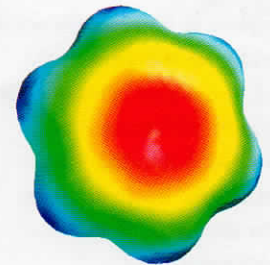
Bir moleküler orbital, gördüğümüz gibi, spinleri zıt iki elektron barındırabilir. Bu yüzden, benzenin temel halinin elektronik yapısı, Şekil 14.4'te gösterildiği gibi, en düşük enerji seviyesine sahip olandan başlayarak π molekül orbitallerine altı elektron eklenerek elde edilir. Benzende bütün bağlayıcı orbitallerin dolu olduğuna, elektronların tamamının spinlerinin eşleşmiş olduğuna ve karşıtbağlayıcı orbitallerde elektron bulunmadığına dikkat ediniz. Bundan dolayı, benzenin, dağılmış π elektronlarının *bağ yapmaya karşı kapalı bir kabuğunun* olduğu söylenir. Bu kapalı bağlayıcı kabuk, kısmen, benzenin kararlılığından sorumludur.

Benzenin moleküler orbitallerini inceledikten sonra, şimdi, benzen için kuantum mekaniği ilkeleriyle hesaplanmış van der Waals yüzeyinin elektrostatik potansiyel haritasına bir göz atmak yararlı olacaktır (Şekil 14.5). Bu gösterimin, benzenin π elektronlarının yerleşik olmadığı hakkındaki bildiklerimizle uyumlu olduğunu, ancak, benzendeki karbon halkasının üst ve alt yüzeyi (gösterilmemiş) çevresinde eşit olarak dağıtıldığını görebiliriz.

Son zamanlarda bulunan kristal benzenin, benzen halkaları arasında, üstte ve altta dizilen benzen moleküllerinin kısmen negatif yüzeyiyle bir diğerrinin kısmen pozitif dış sınırını birleştirecek şekilde dikey etkileşimler içerdiğinin açıklanması ilgi çekicidir.



Benzenin moleküler orbitalleri



Şekil 14.5 Benzenin elektrostatik potansiyel haritası.

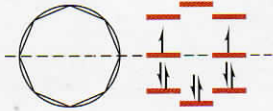
14.7 HÜCKEL KURALI: $(4n + 2) \pi$ ELEKTRON KURALI

1931 Yılında Alman Fizikcisi Eric Hückel, şimdi açıklayacağımız teoriye dayanan matematiksel hesaplamalar yapmıştır. **Hückel kuralı**, benzende olduğu gibi **her atomu bir p orbitaline sahip olan bir düzlemsel halka** içeren bileşiklerle ilgilidir. Hückel'in hesaplamaları $(4n + 2)$ sayıda ($n = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$) π elektronu içeren (yani 2, 6, 10, 14, \dots , ∞ sayıda π elektronu olan) düzlem yapıdaki tek halkalı bileşiklerin benzen gibi kapalı dağılmış elektron kabuğuna sahip olduklarını ve bunların önemli ölçüde rezonans enerjilerinin olması gerektiğini göstermiştir. Başka bir deyişle, **2, 6, 10, 14, \dots , dağılmış π elektronuna sahip düzlem yapıdaki tek halkalı bileşikler aromatik**dir.

Hückel hesaplamaları konumuzun dışında olmasına rağmen, tek halkalı konjuge sistemlerin π moleküler orbitallerinin bağül enerjilerinin bir şeklini elde edebiliriz. *Basit olarak, bir dairenin içerisine, çokgenin bir köşesi alta gelecek şekilde, ele alınan bileşiğin halkasına karşılık gelen düzgün bir çokgen çizeriz. Çokgenin köşelerinin daireye değdiği noktalar sistemin π moleküler orbitallerinin enerji seviyelerine karşılık gelir.* Bu yöntem, benzen için (Şekil 14.6, aşağıda), daha önce Şekil 14.4'te gördüğümüz kuantum mekaniği hesaplamalarına dayalı olarak bulunan enerji seviyeleri ile aynı sonucu verir.



Şekil 14.6 Benzendeki π moleküler orbitallerinin bağül enerjilerinin türetilmesinde çokgen ve daire yöntemi. Dairenin ortasındaki yatay çizgi bağlayıcı orbitalleri karşıtbağlayıcı orbitallerden ayırır. Bu çizgide bir orbital varsa bağ yapmayan orbitaldir. Bu yöntem C. A. Coulson (Oxford Üniversitesi) tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 14.7 Sikloooktatetraen düzlemsel olsaydı sahip olması gereken π orbitalleri böyle olurdu. Benzenin aksine bu molekülün iki bağ yapmayan orbitale sahip olduğuna ve bu bileşiğin sekiz elektronu olduğundan iki bağ yapmayan orbitalin her birinde çiftleşmemiş birer elektron bulunduğuna dikkat ediniz. Böyle bir sistemin aromatik olması beklenmez.

Şimdi sikloooktatetraenin neden aromatik olmadığını anlayabiliriz. Sikloooktatetraenin toplam 8 π elektronu vardır. Sekiz, bir Hückel sayısı değildir; $4n$ sayısıdır, $4n + 2$ sayısı değildir. Çokgen ve daire yöntemini kullanarak (Şekil 14.7) sikloooktatetraen için şu sonuçları bulabiliriz: Sikloooktatetraen düzlemsel olsaydı, benzeninkine benzeyen kapalı bir π elektron kabuğuna sahip *olamayacak*, bağ yapmayan iki orbitalin her birinde birer çiftleşmemiş elektron bulunacaktı. Çiftleşmemiş elektronu olan moleküler (radikaller) “alışılmamış kararlılığa” sahip *değildir*; bunlar oldukça etkindirler ve kararsızdırlar. Bu nedenle, sikloooktatetraenin, düzlem şeklinin benzene tamamen benzemesi ve aromatik olması mümkün değildir.

Sikloooktatetraen düzlemsel hale gelerek kararlılık kazanamayacağından, aşağıda gösterilen tüp şeklini alır. (Alt bölüm 14.7D’de sikloooktatetraenin düzlemsel hale geldiğinde gerçekten kararlılığını kaybettiğini göreceğiz.)

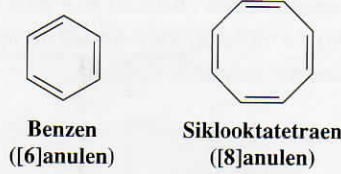


Sikloooktatetraenin bağlarının birer atlayarak kısa ve uzun olduğu bilinmektedir. X-ışını çalışmaları bu bağların 1,48 ve 1,34 Å olduğunu göstermiştir.

14.7A Anulenler

Anulen adı, halkada birer atlayarak birli ve ikili bağlar taşıyan tek halkalı bileşikler için genel bir isim olarak önerilmiştir. Bir anulenin halka büyüklüğü parantez içindeki bir

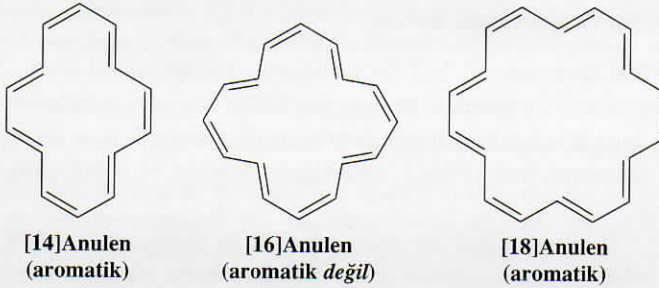
sayıyla belirtilir. Buna göre benzen bir [6]anulen, siklooktatetraen ise [8]anulendir. Hückel kuralı $(4n + 2) \pi$ elektronlu ve karbon isteletinin düzlemsel yapıda olduğu anulenlerin aromatik olduğunu söyler.



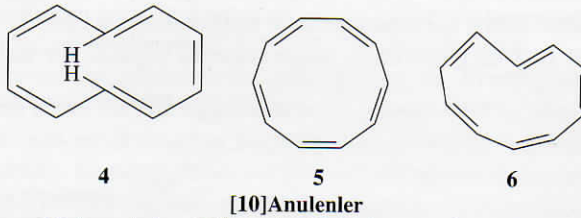
Bu isimler çoğu kez 10 veya daha fazla karbon atomlu konjuge halkalar için kullanılır, ancak benzen ve siklooktatetraen için nadiren kullanılır.

1960'dan önce Hückel'in tahminlerini kontrol etmek için kullanılan anulenler yalnızca benzen ve siklooktatetraendi. 1960'lara gelindiğinde, büyük çoğunluğu F. Sondheimer tarafından olmak üzere pek çok büyük halkalı anulen sentezlendi ve böylece Hückel kuralı da doğrulandı.

Örnek olarak [14], [16], [18], [20], [22] ve [24]anulenleri ele alalım. Bunlar arasında Hückel kuralının öngördüğü gibi, [14], [18] ve [22]anulenlerin (sırasıyla $n = 3, 4, 5$ olduğunda $4n + 2$) aromatik olduğu bulunmuştur. [16]anulen ve [24]anulen aromatik değildir. Bunlar $4n + 2$ bileşikler değil $4n$ bileşikleridir.



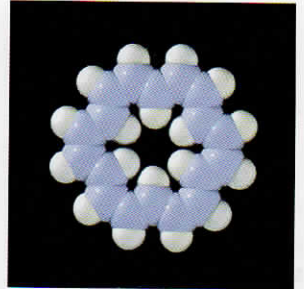
[10] ve [12]anulen örnekleri de sentezlenmiştir ve hiçbiri aromatik değildir. [12]Anulenlerin 12 π elektronu olduğundan aromatik olmalarını bekleyemeyiz, bunlar Hückel kuralına uymazlar. Elektron sayılarına göre aşağıdaki [10]anulenlerin aromatik olmaları beklenir ancak halkaları düzlemsel değildir.



Düzlemsel olmadıklarından hiçbiri aromatik değildir.

[10]Anulenin (4) iki trans ikili bağı vardır. Bağ açıları yaklaşık 120° 'dir, bu nedenle hissedilebilir bir açı gerginliği yoktur. Ancak, halkanın karbon atomlarının, halkanın merkezindeki iki hidrojen atomunun birbirini itmesi nedeniyle düzlemsel hale gelmeleri önlenir. Halka düzlemsel olmadığından, karbon atomlarının p orbitalleri paralel değildir ve bu yüzden bir aromatik sistemin π moleküler orbitallerini oluşturmak için halkanın etrafında etkili bir şekilde örtüşemezler.

Bütün ikili bağları cis konumda olan [10]anulen (5) düzlemsel olsaydı iç bağ açıları 144° olacağından kaydedeğer bir açı gerginliği olacaktı. Bunun sonucunda, bu izomerin aromatik olmasıyla kazanacağı kararlılık, artan açı gerginliğinin kararsız kılıcı etkisinden daha fazla olmayacaktı. Benzer bir problem, ikili bağlarından birisi trans olan



[18]Anulen

[10]anulen (6) izomerinde de görülür. Bu yapı düzlemsel olsaydı çok büyük bir açı gerinliği ortaya çıkardı. Bu da aromatik oluşu engeller.

Uzun yıllardan beri pek çok başarısız girişimden sonra 1965 yılında [4]anulen (veya siklobütadien), Teksas Üniversitesi'nden (Austin) R. Pettit ve çalışma grubu tarafından sentezlendi. Siklobütadien bir $4n$ molekülüdür. $4n + 2$ molekülü değildir. Beklendiği gibi oldukça kararsız bir bileşiktir ve aromatik değildir.



Siklobütadien
veya [4]anulen
(aromatik *değil*)

Problem 14.3

► Siklobütadienin π moleküler orbitallerini tasarlamak için çokgen ve daire yöntemi kullanınız ve buna dayanarak onun niçin aromatik olmasını beklemezsiniz, açıklayınız.

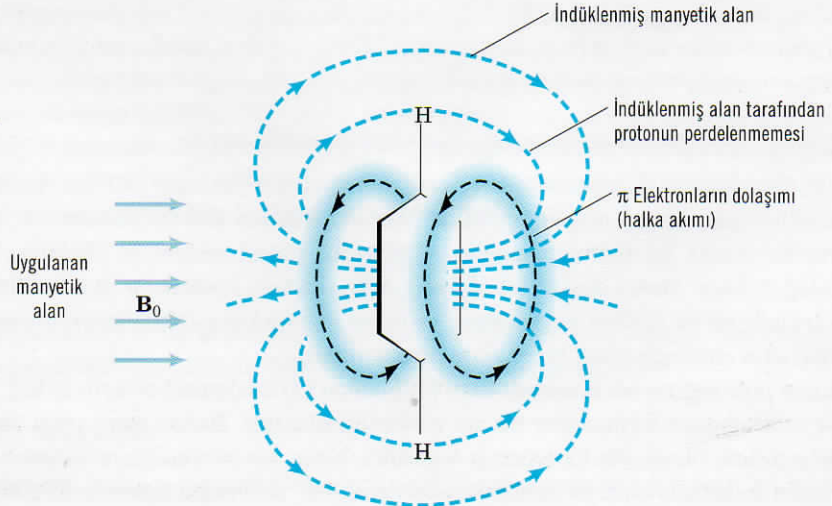
14.7B NMR Spektroskopisi. Aromatik Bileşiklerde Elektron Dağılımının Kanıtı

Benzenin ^1H NMR spektrumu δ 7,27'de yarılmamış tek bir sinyal içerir. Yalnızca yarılmamış bir tek sinyalin görülmesi benzendeki bütün hidrojen atomlarının eşdeğer olduğunun başka bir kanıtıdır. Sinyalin bu kadar düşük manyetik alan şiddetinde çıkması benzendeki π elektronlarının yerleşik olmadığını, dağıldığını kabul etmemizi gerektiren bir sonuçtur.

Alt bölüm 9.5'te C—H bağlarının σ elektronlarının dolaşımının, NMR spektrometresinde alkan protonlarına uygulanan manyetik alana karşı bir *perdeleme* oluşturduğu ve bunun sonucu olarak da bu protonların daha yüksek manyetik olan kuvvetinde soğurma yaptığını öğrenmiştik. Şimdi ise, benzen protonlarının daha düşük alan şiddetinde soğurma yapmalarının sebebini, *benzenin π elektronlarının halka boyunca dönmelerinden kaynaklanan perdelememe etkisine* dayandırarak açıklayacağız. Daha sonra göreceğimiz gibi, bu açıklama π elektronlarının dağılmış olmasını gerektirir.

Benzen molekülleri NMR spektrometresinin güçlü manyetik alanına yerleştirildiğinde elektronlar Şekil 14.8'de gösterildiği yönde dolaşım yaparak **bir halka akımı** oluş-

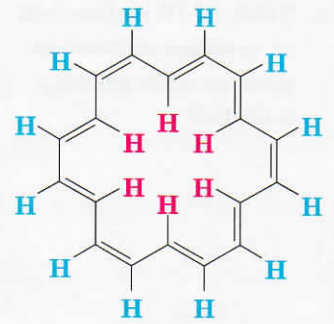
Şekil 14.8 Benzenin π elektronlarının indüklenmiş manyetik alanı benzen protonlarını perdelemeyiz. Perdelememe, protonların bulunduğu konumdaki indüklenmiş manyetik alanın uygulanan manyetik alanla aynı yönde olmasından kaynaklanır.



tururlar. (Fizik çalışmışsanız, elektronların niçin bu yolda dolaşım yaptıklarını anlayacaksınız.) Bu π elektronlarının halka boyunca dönmesi indüklenmiş bir manyetik alan yaratır. Bu alan, benzen protonlarının bulundukları konuma uygulanan manyetik alanı kuvvetlendirir ve bu kuvvetlendirme, protonların kuvvetle perdelenebilmesine neden olur. “Perdeleneme” ile protonların iki alanın toplamını hissettiklerini belirtmek istiyoruz ve bundan dolayı uygulanan manyetik alan kuvveti, indüklenmiş alanın yokluğunda gerekli olduğu kadar yüksek olmayacaktır. *Yerleşik olmayan, dağılmış π elektronlarının oluşturduğu halka akımına dayandırdığımız bu kuvvetli perdeleneme* aromatik protonların neden çok düşük manyetik alan şiddetinde soğurma yaptıklarını açıklar.

Halka akımından kaynaklanan dış protonların perdelenebilme etkisi, aromatik halkalardaki π elektronlarının dağılımı için en iyi fiziksel kanıtlardan biridir. Aslında düşük alan şiddetindeki proton soğurması çoğu zaman, yeni sentezlenmiş olan konjuge halkalı bileşiklerin aromatikliği için bir kriter olarak kullanılır.

Ancak, bütün aromatik protonlar düşük alan şiddetinde soğurma yapmazlar. Halka merkezinde (π elektron boşluğunda) hidrojeni olan büyük halkalı aromatik bileşiklerin içteki protonları beklenmedik şekilde yüksek alan şiddetinde soğurma yaparlar, çünkü bunlar, halkanın merkezindeki zıt indüklenmiş manyetik alan tarafından oldukça fazla perdelenebilirler (Şekil 14.8). Buna bir örnek [18]anulendir (Şekil 14.9). [18]Anulenin içteki protonları TMS sinyalinin yukarısında, oldukça yüksek alanda, $\delta -3,0$ 'da soğurma yaparlarken dıştaki protonlar çok düşük alanda, $\delta 9,3$ 'te soğurma yaparlar. [18]Anulenin $(4n + 2) \pi$ elektronunun olduğunu göz önüne alarak bu sonucun, aromatiklik için bir kriter olan π elektronlarının dağılmasının kanıtı için oldukça önemli bir destek olduğunu söyleyebiliriz. Bu örnek Hückel kuralının tahmin gücünü de gösterir.

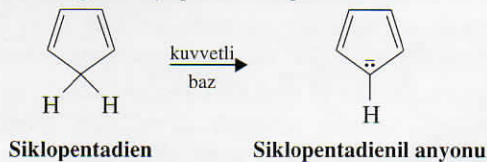


Şekil 14.9 [18]Anulen. İçteki protonlar (kırmızı) oldukça fazla perdelenmiştir ve $\delta -3,0$ 'da soğurma yaparlar. Dıştaki protonlar (mavi) ise oldukça fazla perdelenebilmişlerdir ve $\delta 9,3$ 'te soğurma yaparlar.

14.7C Aromatik İyonlar

Şu ana kadar tartıştığımız nötr moleküllere ek olarak, bir pozitif ya da bir negatif yük taşıyan çok sayıda tek halkalı tür vardır. Bu iyonlardan bazıları **aromatik** oldukları şeklinde önerilmelerine yol açan beklenmedik kararlılık gösterirler. Hückel kuralı bu iyonların özelliklerinin belirlenmesinde de yararlıdır. Şimdi iki örneği inceleyeceğiz: siklopentadienil anyonu ve sikloheptatrienil katyonu.

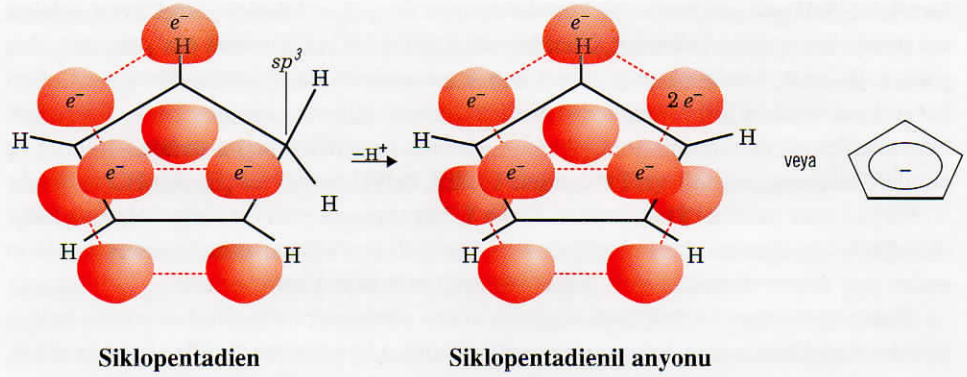
Siklopentadien aromatik değildir ancak bir hidrokarbon için beklenmeyen ölçüde asitiktir. (Siklopentadienin pK_a 'sı 16, sikloheptatrienin ise, aksine, pK_a 'sı 36'dır.) Bu asitliğinden dolayı, siklopentadien orta kuvvetteki bir bazla etkileştirilerek anyonuna dönüştürülebilir. Ayrıca, siklopentadienil anyonu umulmadık ölçüde kararlıdır ve NMR spektrumu, siklopentadienil anyonundaki beş hidrojen atomunun tamamının eşdeğer olduğunu ve düşük alanda soğurma yaptıklarını gösterir.



Siklopentadienin orbital yapısı (Şekil 14.10) siklopentadienin kendisinin niçin aromatik olmadığını göstermektedir. π Elektronlarının sayısının uygun olmaması yanında, p orbitali olmayan sp^3 melezleşmesi yapmış bir $-\text{CH}_2-$ grubunun araya girmesi nedeniyle π elektronları halkanın tamamına dağılamaz.

Diğer taraftan, $-\text{CH}_2-$ karbon atomu bir proton kaybettikten sonra sp^2 melezleşmiş hale gelirse (Şekil 14.10) geride kalan iki elektron, henüz oluşan yeni p orbitalini işgal edebilir. Bundan başka, bu yeni p orbitali yanlarında bulunan diğer p orbitalleriy-

Şekil 14.10 Siklopentadien ve siklopentadienil anyonunun stilize edilmiş p orbitalleri.

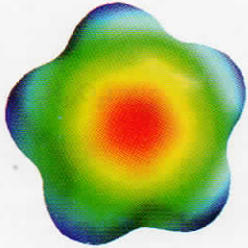


le örtüşebilir ve böylece *altı* dağılmış π elektronuna sahip bir halkaya dönüşür. Elektronlar dağıldığından, hidrojen atomlarının tümü eşdeğerdir ve bu durum NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle uyumludur. Siklopentadienil anyonunun hesaplanmış elektrostatik potansiyel haritası (Şekil 14.11) negatif yükün halka içine simetrik dağılımını ve halka yapısının toplam simetrisini göstermektedir.

Altı, Hückel rakamıdır ($4n + 2$, burada $n = 1$ 'dir) ve siklopentadienil anyonu gerçekte bir **aromatik anyondur**. Siklopentadienin beklenmedik ölçüdeki asitliği anyonunun çok kararlı olmasından ileri gelir.

Problem 14.4

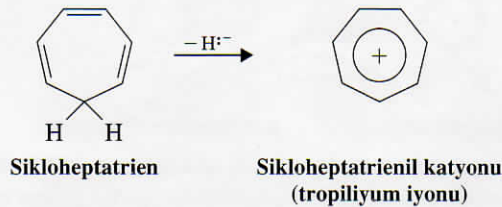
- (a) Daire içerisine düzgün beşgen çizerek siklopentadienil sisteminin π molekül orbitallerini gösteriniz ve siklopentadienil anyonunun niçin aromatik olduğunu açıklayınız. (b) Siklopentadienil katyonu için elektron dağılımı nasıl olmalıdır? (c) Bu katyon sizce aromatik midir? Cevabınızı açıklayınız. (d) Hückel kuralını esas aldığınızda siklopentadienil katyonunun aromatik olmasını bekler misiniz?



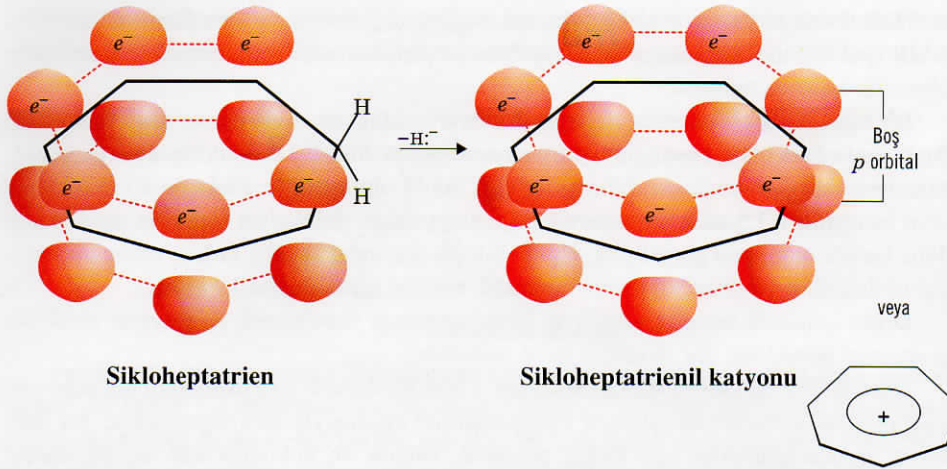
Şekil 14.11 Siklopentadienil anyonunun elektrostatik potansiyel haritası. Şüphesiz iyonun her yeri negatif yüklüdür, ancak daha fazla negatif potansiyele sahip yerler kırmızı, daha az negatif potansiyele sahip yerler mavi ile gösterilmiştir. En üst ve en alt yüzlerin (şekilde görülmüyor) merkezlerindeki negatif potansiyel yoğunluğu, iyondaki fazladan olan elektronun aromatik π elektron sistemi içinde olduğunu gösterir.

Sikloheptatrien (Şekil 14.12) (yaygın adı tropilidendir) 6 π elektronuna sahiptir ancak sikloheptatriende kullanılabilir p orbitalleri olmayan $-\text{CH}_2-$ grubunun varlığı dolayısıyla 6 π elektronu halka boyunca tamamen dağılamaz (Şekil 14.12).

Sikloheptatrien, hidrür iyonu uzaklaştırabilen bir reaktifte tepkimeye sokulduğunda, sikloheptatrienil katyonuna dönüşür. Sikloheptatrienden hidrür iyonu kaybı beklenmedik şekilde kolayca gerçekleşir ve oluşan sikloheptatrienil katyonu olağanüstü kararlıdır. Sikloheptatrien katyonunun NMR spektrumu, yapısında bulunan yedi hidrojenin de özdeş olduğunu gösterir. Şekil 14.12'yi iyi incelediğimizde bu durumu kolayca açıklayabiliriz.

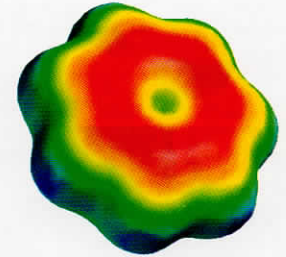


Sikloheptatrienin $-\text{CH}_2-$ grubundan bir hidrür iyonu uzaklaştırıldığında boş bir p orbitali oluşur ve bu karbon atomu sp^2 melezleşmiş hale gelir. Oluşan katyon *altı* dağılmış π elektronu içeren yedi örtüşmüş p orbitaline sahiptir. Sikloheptatrienil katyonu bundan dolayı bir aromatik katyondur ve hidrojenlerinin tamamı eşdeğerdir; bu da yine deneysel olarak bulunanla aynıdır.



Şekil 14.12 Sikloheptatrien ve sikloheptatrienil (tropilyum) katyonunun stilize edilmiş p orbitalleri.

Sikloheptatrienil (tropilyum) katyonunun hesaplanan elektrostatik potansiyel haritası, bu iyonun simetrisini de gösterir. Aromatik sistemdeki π elektronlarının elektrostatik potansiyeli kırmızıyla gösterilmiştir ve karbon iskeletinin en üst yüzeyi (ve şekilde görülmeyen en alt yüzeyi) etrafında dağılmıştır. İyonun tamamı pozitif yüklüdür ve en fazla pozitif yük taşıyan kısım iyonun çevresi etrafında mavi renkle gösterilmiş olan kısım.



Şekil 14.13 Tropilyum katyonunun elektrostatik potansiyel haritası. İyon her yerinde pozitif yük taşır ancak halkanın en üst ve en alt yüzünde (şekilde görülmüyor) bağlı olarak daha fazla negatif elektrostatik potansiyel vardır. Bu bölgelerde elektronlar aromatik halkanın π sistemine oluştururlar.

(a) Sikloheptatrien katyonunun π moleküler orbitallerinin bağıl enerjilerini şekille göstermek için çokgen ve daire yöntemini kullanınız ve niçin aromatik olduğunu açıklayınız. (b) π Moleküler orbitallerinin elektron dağılımını esas aldığınızda, sikloheptatrienil anyonunun aromatik olmasını bekler misiniz? (c) Hückel kuralını esas aldığınızda sikloheptatrienil anyonu aromatik midir?

Problem 14.5

1,3,5-Sikloheptatrien (sayfa 634), 1,3,5-heptatrienden daha az asidiktir. Bu deneysel gözlemin, önceki problemdeki (b) ve (c) şıklarındaki cevaplarınızı desteklediğini nasıl açıklarsınız?

Problem 14.6

1,3,5-Sikloheptatrien CCl_4 içinde 0°C 'da, bir eşdeğer mol bromla tepkimeye girdiğinde 1,6 katılması verir. (a) Oluşan ürünün yapısını yazınız (b) Meydana gelen 1,6 katılma ürünü ısıtıldığında HBr kaybederek molekül formülü $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ olan tropilyum bromürü oluşturur. Tropilyum bromür polar olmayan çözücülerde çözünmezken suda çözünür ve erime noktası oldukça yüksektir (en 203°C). Bu bileşiğin sulu çözeltisi gümüş nitratla etkileştirildiğinde AgBr çöker. Bu deneysel sonuçlar tropilyum bromürün bağlanma türü hakkında neyi belirtir?

Problem 14.7

14.7D Aromatik, Antiaromatik ve Aromatik Olmayan (nonaromatik) Bileşikler

Bir bileşiğin aromatik olduğunu söylediğimizde ne ifade etmiş oluruz? Bu bileşiğin π elektronlarının tüm halka boyunca dağıldığını böylece π elektronlarının bu dağılımıyla kararlı kılındığını belirtmiş oluruz.

Halkalı bir sistemin π elektronlarının dağılıp dağılmadığını anlamak en iyi yolu NMR spektrumuna bakmaktır. NMR spektroskopisiyle π elektronlarının delokalize olup olmadığı kolayca anlaşılır.

Bir bileşiğin π elektronları dağılımıyla kararlı olduğunu söylememiz neyi ifade eder? Bu konuda daha önce, benzenin hidrojenlenme ısısını, hayali 1,3,5-sikloheksatrienin hidrojenleme ısıyla karşılaştırdığımızda bilgi sahibi olmuştuk. π Elektronları delokalize olan benzenin 1,3,5-sikloheksatrienden (π elektronları delokalize olmayan model) çok daha kararlı olduğunu görmüştük. Bu iki bileşik arasındaki enerji farkını rezonans enerjisi (delokalizasyon enerjisi) veya kararlılık enerjisi olarak adlandırmıştık.

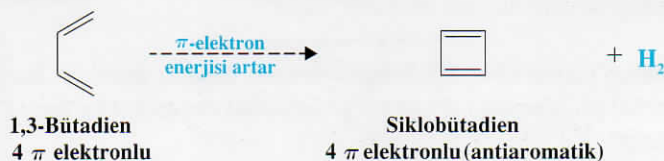
Diğer aromatik bileşiklerden aynı karşılaştırmayı yapabilmek için uygun modeller seçmemiz gereklidir. Bu modeller nasıl olmalıdır?

Önerilerden bir tanesi, halkalı sistemin π elektronlarının enerjisini aynı bileşiğe karşılık gelen açık zincirli bileşiğin π elektronlarının enerjisiyle karşılaştırmaktır. Bu yaklaşım sadece anulenler için değil, aromatik katyon ve anyonlar için de bir model oluşturduğu için oldukça yararlıdır. (Halkalı sistem gergin yapıda olduğunda şüphesiz düzeltme yapılması gerekir.)

Bu yaklaşım kullanıldığında halkalı bileşiklerle aynı sayıda π elektronları içeren karşılık gelen açık zincirli bileşik alınır. Bu bileşiğin uç karbon atomlarından iki hidrojen atomu çıkararak halkalı bileşiğe ulaşıldığını kabul ederiz. Eğer halkalı yapı, karşılık gelen halkalı olmayan, açık zincirli yapıdan *daha az* π elektron enerjisine sahipse halka *aromatik*, eğer *aynı* π elektron enerjisine sahipse *aromatik değildir* (nonaromatik). Eğer halka *daha fazla* π elektron enerjisine sahipse halka *antiaromatiktir* denir.

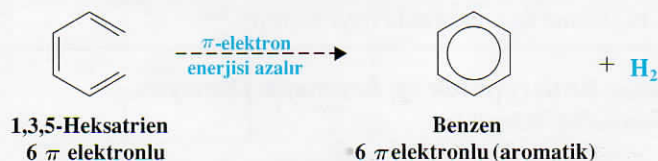
π elektronlarının enerjilerinin deneysel olarak ve hesaplamalarla nasıl bulunduğu bizim amacımızın dışındadır, ancak bu yaklaşımın nasıl uygulandığını dört örnekle göstereceğiz.

Siklobütadien Siklobütadien için, aşağıdaki olduğunu varsaydığımız dönüşümde π elektron enerjilerinin nasıl değiştiğini ele alalım.



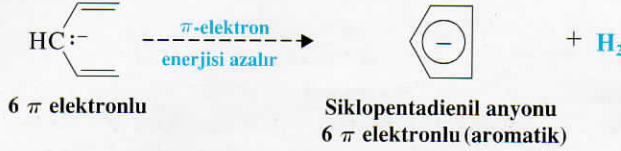
Hesaplama ve deneysel sonuçlar siklobütadienin enerjisinin, karşılığı olan açık zincirli bileşikten (1,3-bütadien) daha fazla olduğunu göstermiştir. Bunun sonucu olarak siklobütadien antiaromatik olarak sınıflandırılır.

Benzen Aşağıda verilen ve olduğu varsayılan dönüşümü ele alalım.



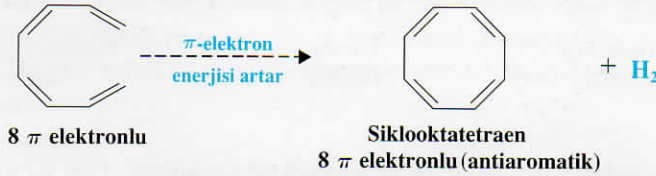
Hesaplamalar ve deneysel sonuçlar benzenin π elektron enerjisinin 1,3,5-heksatrieninkinden daha az olduğunu gösterir. Bu karşılaştırma sonucu benzen aromatiktir denir.

Siklopentadienil Anyonu Aşağıdaki hayali dönüşüm için bir doğrusal anyon kullanalım.



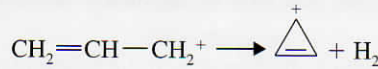
Hesaplamalar ve deneysel sonuçlar halkalı yapıdaki anyonun, karşılığı olan açık zincirli yapıdan daha az enerjili olduğunu göstermiştir. Bunun sonucu olarak siklopentadienil anyonu aromatik olarak tanımlanır.

Siklooktatetraen Siklooktatetraen için aşağıdaki hayali dönüşümü ele alalım.



Hesaplamalar ve deneysel veriler düzlem yapıda olduğu varsayılan siklooktatetraenin π elektron enerjisinin, karşılığı olan açık zincirli yapınıninkinden daha fazla olduğunu göstermiştir. Bunun sonucu olarak siklooktatetraen düzlem yapıda olsaydı bile *antiaromatik* olacaktı. Daha önce de ifade ettiğimiz gibi siklooktatetraen düzlem yapıda değildir ve basit halkalı bir polien gibi davranır.

Hesaplamalar, aşağıda verilen alil katyonunun siklopropenil katyonuna hayali dönüşümünde, elektron enerjisinin azaldığını göstermiştir.



Bu sonuç bu bileşiğin aromatikliğiyle ilgili hangi bilgiyi verir? (Bu katyon için Problem 14.10'da daha fazla ayrıntı verilmiştir.)

◀ **Problem 14.8**

Siklopentadienil katyonu *antiaromatiktir*. Bu sonuç halkalı yapıdaki ve bunun açık zincirli karşılığı olan bileşik hakkında hangi bilgileri verir?

◀ **Problem 14.9**

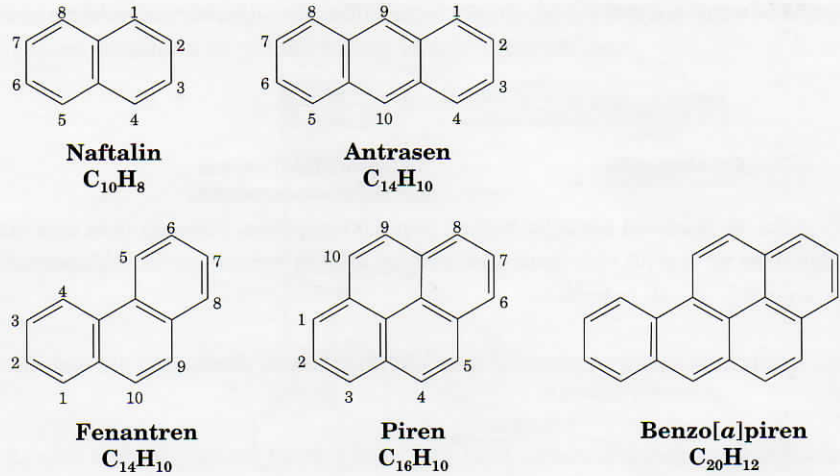
1967 yılında R. Breslow (Columbia Üniversitesi) ve çalışma arkadaşları, CH_2Cl_2 'li, ortamda 3-klorosiklopropene SbCl_5 ilave ettiklerinde beyaz renkte $\text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{SbCl}_6^-$ 'nin çıktığını gözlemişlerdir. Bu tuz çözeltisinin NMR spektrumu hidrojen atomlarının özdeş olduğunu göstermiştir. Breslow ve çalışma arkadaşlarının elde ettiği aromatik iyon nedir?

◀ **Problem 14.10**

14.8 DİĞER AROMATİK BİLEŞİKLER

14.8A Benzenoit Aromatik Bileşikler

Buraya kadar gördüklerimize ilave olarak birçok aromatik bileşik daha vardır. **Benzenoit aromatik bileşikler**in geniş bir sınıfı **çok halkalı benzenoit aromatik hidrokar-**

Şekil 14.14 Benzenoit aromatik hidrokarbonlar.

bonlar olarak adlandırılır. Şekil 14.14'te örnekler verilmiştir. Tüm bu moleküller birbirine *bitişik* (kaynaşık) iki veya daha fazla benzen halkasına sahiptir. Bunlardan birini, örneğin naftalini alarak benzenoit kelimesiyle ne ifade ettiğimizi daha iyi inceleyelim.

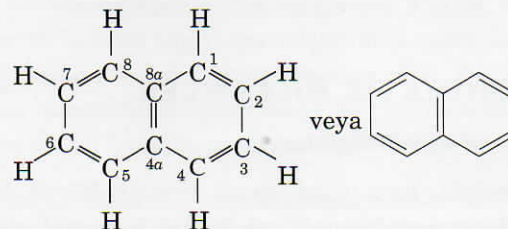
Rezonans teorisine göre naftalin molekülü, üç Kekulé yapısının melezi olarak kabul edilebilir. Bu Kekulé yapılarından birisi Şekil 14.15'te gösterilmiştir. Naftalin halkalarında iki ortak karbon atomu vardır ($C4a$ ve $C8a$). Bu iki atoma *halka birleşme* (kaynaşma) noktaları denir. Bu iki atom doğrudan doğruya diğer halka atomlarına bağlanmıştır ve hidrojen taşımazlar.

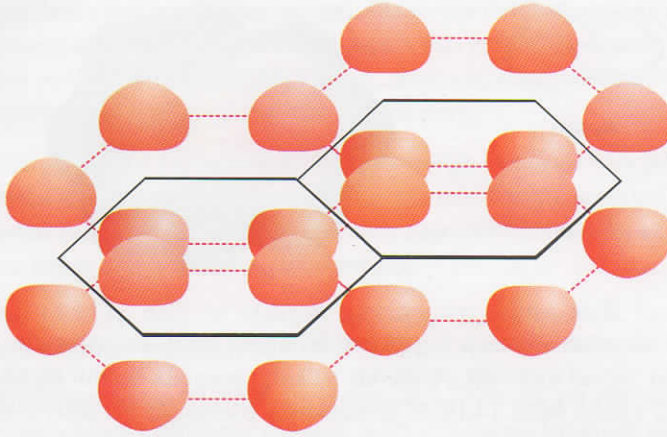
Naftalinin moleküler orbital hesaplamaları Şekil 14.16 baz alınarak başlatılır. p Orbitaleri her iki halkanın çevresi etrafında ve halkaların birleşme noktaları boyunca örtüşür.

Şekil 14.16'da verilen model kullanılarak naftalin için moleküler orbital hesaplamaları yapıldığında, hesaplama sonuçları naftalin için deneysel olarak bulduğumuzla uyum sağlar. Hesaplamalar, iki halka boyunca 10 π elektronun delokalizasyonu ile elde edilen yapının, her bir Kekulé yapısı için hesaplanandan daha az enerjili olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak naftalin, rezonans enerjisine sahiptir. Benzen için bildiklerimizi temel alarak, naftalin katılma tepkimeleri vermeyip yer değiştirme tepkimeleri verir diyebiliriz. Diğer özelliklerinin de aromatik bileşiklerle aynı olduğunu söyleyebiliriz.

Antrasen ve fenantren izomer iki bileşiktir. Antrasende üç halka doğrusal şekilde, fenantrende ise açılı bir molekül meydana getirecek şekilde birleşmişlerdir. Her iki molekül de çok büyük rezonans enerjisine sahiptir ve kimyasal özellikleri aromatik bileşiklerinkine benzer.

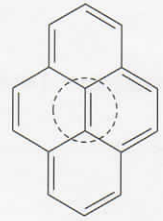
Piren de aromatiktir. Piren çok uzun zamandır bilinen bir bileşiktir. Piren türevlerinden birisi, Hückel kuralının bir başka ilgi çekici uygulamasını göstermek amacıyla araştırma konusu olmuştur.

Şekil 14.15 Naftalinin Kekulé yapılarından birisi.

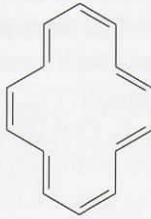


Şekil 14.16 Naftalinin stilize edilmiş *p* orbitalleri.

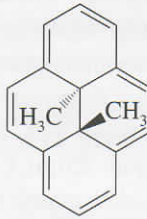
Bu özel araştırmayı anlayabilmemiz için pirenin Kekulé yapısını (Şekil 14.17) incelememiz gerekir. Pirenin toplam π elektronları sayısı 16'dır (8 ikili bağ = 16 π elektronu). 16 Hückel sayısı değildir ancak Hückel kuralının yalnız tek halkalı bileşiklere uygulanması amaçlanmıştır. Piren ise açıkça görüldüğü gibi dört halkalı (tetrasiklik) bir bileşiktir. Eğer pirenin içteki ikili bağını dikkate almazsak ve dış yüzünden bakarsak, dış yüzeyinin düzlem yapıda olduğunu ve 14 π elektronu içerdiğini görürüz. Dış yüzey [14]anulene çok benzer. Ondört Hückel sayısıdır ($4n + 2$, burada $n = 3$ 'tür). Pirenin içteki ikili bağının olmadığı kabul edilirse ve dış yüzünden bakılırsa aromatik kabul edilebilir.



Şekil 14.17 Pirenin Kekulé yapılarından birisi. İçteki bağ göstermek için bağ, daire içine alınmıştır.



[14]Anulen



trans-15,16-Dimetildihidropiren

V. Boekelheide (Oregon Üniversitesi'nden) *trans*-15,16-dimetildihidropireni sentezlemiş ve bu bileşiğin aromatik olduğunu göstermiştir.

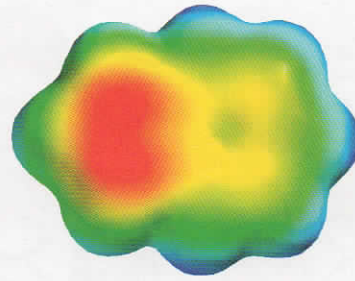
trans-15,16-Dimetildihidropirenin ^1H NMR spektrumunda düşük alandaki sinyale ilave olarak $\delta = -4,2$ 'de bir sinyal daha gözlenir. Yüksek alandaki bu sinyalin varlığını nasıl açıklarsınız?

Problem 14.11

14.8B Benzenoit Olmayan Aromatik Bileşikler

Benzenoit aromatik bileşiklere örnek olarak naftalin, fenantren ve antrasen verilebilir. Siklopentadienil anyonu, sikloheptatrienil katyonu, *trans*-15,16-dimetildihidropiren ve aromatik anulener ([6]anilen dışında) **benzenoit olmayan aromatik bileşikler** olarak sınıflandırılır.

Şekil 14.18 Azulenin hesaplanan elektrostatik potansiyel haritası. (Kırmızı bölgeler daha negatif, mavi bölgelerse daha az negatiftir.)



Benzenoit olmayan aromatik bileşiklere bir başka örnek de azulendir. Azulenin rezonans enerjisi 205 kJ mol^{-1} 'dir. Azulende halkalar arasında önemli ölçüde yük ayrımı vardır. Bu yük ayrımı Şekil 14.18'de elektrostatik potansiyel haritasıyla gösterilmiştir. Aromatiklikle ilgili kurallar azulenin bu özelliğini açıklar (Bkz Problem 14.12).

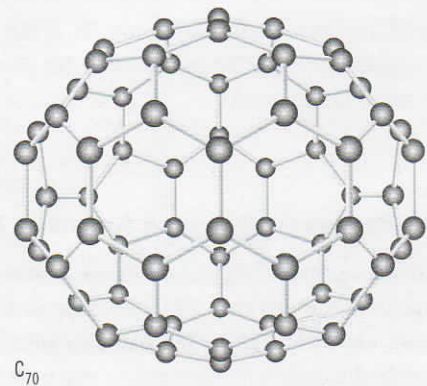
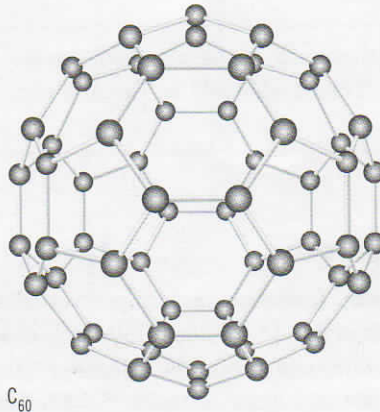
Problem 14.12

- Azulen kayda değer dipol momente sahiptir. Azulenin aromatikliğini ve dipol momente sahip oluşunu açıklayan rezonans yapıları yazınız.

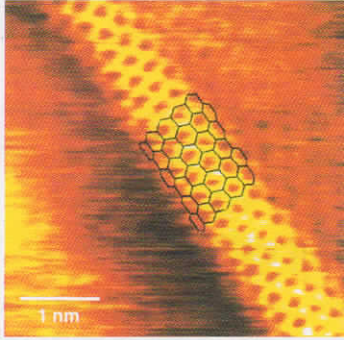
14.8C Fulerenler

1990 yılında; W. Krätschmer (Max Planck Enstitüsü, Heidelberg), D. Huffman (Arizona Üniversitesi) ve çalışma arkadaşları, futbol topuna benzeyen, "buckminsterfulleren" olarak adlandırılan C_{60} molekülünü sentezlediler. Soy atmosferde grafitin ısıtılmasıyla elde edilen C_{60} molekülü, **fulerenler** olarak adlandırılan yeni bir aromatik bileşikler sınıfının bir üyesidir. Fulerenler tepesi kesilmiş ikosahedran veya jeodezik kubbe geometrisine sahip kafes biçiminde moleküllerdir. Jeodezik kubbeli yapıları geliştirmesiyle ünlü mimar Buckminster Fuller'in anısına bu isim verilmiştir. C_{60} 'ın yapısı 5 yıl önce H. W. Kroto (Sussex Üniversitesi), R. E. Smalley ve R. F. Curl (Rice Üniversitesi) ve çalışma gruplarınca bulunmuştur. Kroto, Curl ve Smalley grafiti lazerle buharlaştırarak oldukça kararlı karbon demetleri karışımı olan C_{60} ve C_{70} (Şek 14.19) bileşiklerini bulmuşlardır. 1990'dan beri kimyagerler daha küçük ve daha büyük molekül kütleli fulerenleri sentezlemişler ve bu bileşiklerin ilgi çekici kimyasal özelliklerini incelemeye başlamışlardır.

Şekil 14.19 C_{60} ve C_{70} 'in yapıları. [Diederich, F.; Whetten, R. L. *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25, 119–126'dan uyarlanmıştır.]



Nanotüpler



Taramalı mikroskop

görüntüsünde görüldüğü gibi nanotüplerin dış yüzeyi benzen halkalarından meydana gelmiştir ve bu durum resimde siyah renkle gösterilmiştir. Görüntü C. M. Lieberin (Harvard Üniversitesi) izniyle kullanılmıştır.

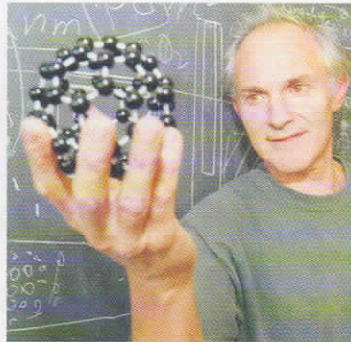
Nanotüpler, buckminsterfullerenlerle ilgili karbon esaslı malzemelerin oluşturduğu yeni bir sınıftır. Bir **nanotüp**, grafit türü karbon tabakalarının (bitişik benzen halkalarının civciv kafesine benzeyen düzlemsel bir ağ örgüsü şeklinde) bir tüp şekline yuvarlanmasıyla ve her bir ucun bir "bucky topu"nun yarısıyla kapatılmasıyla oluşmuş gibi görünen bir yapıdır. Nanotüpler çok serttir. Çelik ile karşılaştırıldığında çelikten 100 kat daha kuvvetlidir. Kompozit malzemeler için sağlamlaştırıcı özelliklerinin yanında, bazı nanotüpler, kusursuz yapılarıyla yarı iletken veya elektrik iletkeni olarak kullanılır. DNA ve proteinlerin atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile analizinde prob ucu olarak da kullanılırlar. Nanotüpler için, moleküler büyüklükte deney tüpleri olarak ve ilaçların taşınması amacıyla kapsüller olarak kullanılması gibi, pek çok kullanım alanı tasarlanmıştır.

Bir jeodezik kubbeye benzer şekilde bir fullerene, beşgen ve altıgenlerin bir ağ örgüsünden meydana gelmiştir. Fullerenin küresel yapıya dönüşmesi için, tam 12 adet beş üyeli halkaya sahip olması gereklidir. Ancak altı üyeli halkadan oluşan yüzeylerin sayısı çok değişkendir. Örneğin C_{60} yapısında 20 adet altıgen yüzey varken C_{70} yapısında 25 tane altıgen yüzey vardır. Fullerene her bir karbon atomu diğer üç karbon atomuna bağlıdır ve karbonlar sp^2 melezleşmişlerdir. Her bir karbondaki diğer elektronlar moleküler orbital sistemlerine ve moleküle aromatik özellik kazandırır.

Fullerenlerin kimyası sentezlerinden çok daha ilgi çekicidir. Fullerenlerin elektron ilgileri çok fazladır. Alkali metallerden kolayca elektron alarak yeni bir metal fazı (bir "bakır" tuzu) oluştururlar. Bu tuzlardan biri de K_3C_{60} 'tır ve bu tuz, aralarında potasyum atomları olan yüzey merkezli kübik yapı "bucky topları" olarak adlandırılan kararlı metalik kristallerden meydana gelmiştir. Bu tuz 18 K'nin altına kadar soğutulduğunda süper iletken hale gelir. Karbon atomu kafesinin içerisinde metal atomları bulunan fullerene de sentezlenmiştir.



Robert F. Curl

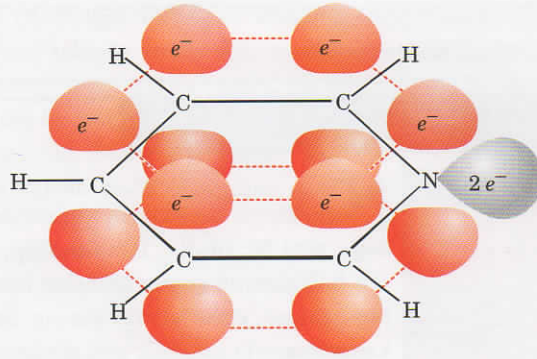


Harold W. Kroto



Richard E. Smalley

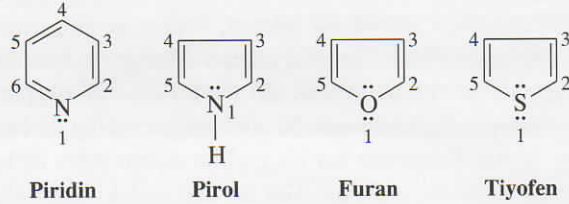
1996 Yılında Kimya Dalında Nobel Ödülü fullerene bulan Profesörler Curl, Kroto ve Smalley'e verilmiştir.

Şekil 14.20 Piridin'in stilize edilmiş p orbital-leri.

14.9 HETEROHALKALI AROMATİK BİLEŞİKLER

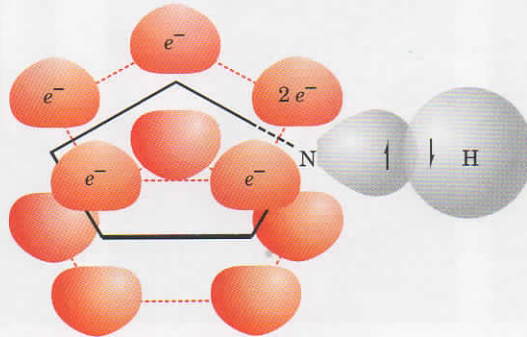
Buraya kadar incelediğimiz halkalı moleküllerin hepsinde halka üzerinde karbon atomları vardı. Halka üzerinde karbon atomundan başka elementlerin de bulunduğu halkalı bileşikler de vardır. Bu bileşiklere **heterohalkalı** bileşikler denir. Heterohalkalı moleküllere doğada sıkça rastlanır. Bu moleküllerin yapıları buraya kadar incelediğimiz bileşiklerin yapılarıyla çok benzerlik gösterdiği için şimdi bazı örnekler vereceğiz.

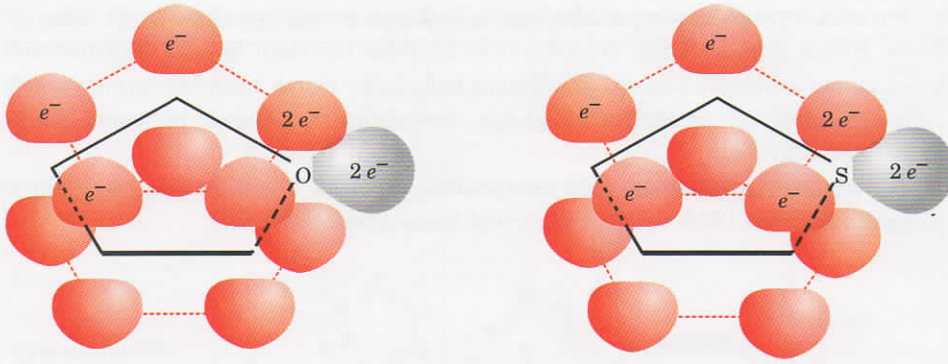
Heterohalkalı bileşiklerden, halka üzerinde; azot, oksijen veya kükürt içerenleri çok yaygındır. Bunlardan önemli olan dört tanesinin Kekulé yapıları aşağıda verilmiştir. *Bu dört bileşiğin hepsi aromattir.*



Bu yapıları incelediğimizde piridin'in yapısının elektronik olarak benzene; pirol, furan ve tiyofen'in yapılarının ise siklopentadienil anyonuna benzediğini görürüz.

Piridin ve pirolün moleküllerindeki azot atomları sp^2 melezleşmiştir. Piridine (Şekil 14.20) sp^2 melezleşmiş azot atomu, bağ elektronlarından birini π sistemine verir. Bu elektron ve beş karbon atomunun her birisinden gelen birer elektron piridin'in elektron sayısını benzende olduğu gibi altıya tamamlarlar. Piridine azot atomu üzerindeki or-

Şekil 14.21 Pirolün stilize edilmiş p orbitalleri. (Şekil 14.10'daki siklopentadienil anyonunun orbital yapısıyla karşılaştırınız.)



Şekil 14.22 Furan ve tiyofenin stilize edilmiş p orbitalleri.

taklaşılmamış iki elektron, halkadaki atomlarla aynı düzlemde bulunan sp^2 orbitalindedir. Bu sp^2 orbitali halkadaki p orbitalleriyle örtüşmez (Bu nedenle onun, p orbitallerine göre ortogonal olduğu söylenir). Azot atomunun ortaklaşılmamış elektron çifti π sisteminin bir parçası değildir ve bu elektronlar piridine zayıf baz özelliği kazandırır.

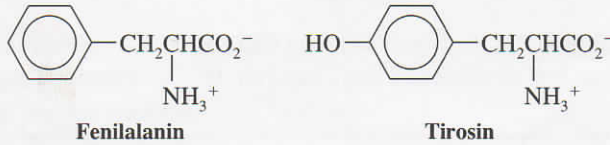
Pirolde (Şekil 14.21) elektronlar farklı şekilde düzenlenmiştir. Pirol halkasının karbon atomları dört elektronla katkıda bulunduğu için, sp^2 melezleşmiş azot atomu üzerindeki iki elektronun da katkısıyla aromatik altı elektronlu yapıya ulaşılır. Bu elektronlar aromatik yapının bir parçası olduğu için, proton almada kullanılamaz. Bu bakımdan, sulu çözeltilerde pirol yeterli derecede bazik özellik göstermez.

Furan ve tiyofen yapısal olarak pirole çok benzerler. Furanda oksijen atomu, tiyofende kükürt atomu sp^2 melezleşmiştir. Her iki bileşikte de heteroatomun p orbitali, iki elektronunu π sistemine verir. Furan ve tiyofende, oksijen ve kükürt atomları ortaklaşılmamış birer elektron çiftlerini π sistemine ortogonal konumda olan sp^2 orbitalinde bulundururlar (Şekil 14.22).

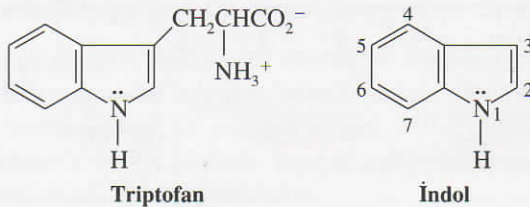
14.10 BİYOKİMYADA AROMATİK BİLEŞİKLER

Aromatik halkalı bileşikler, canlı organizmalardaki tepkimelerde çok önemli rol oynarlar. Bu bölümde tüm bu tepkimeleri anlatmak mümkün değildir. Bu tepkimelerle ilgili, burada, az da olsa örnek vereceğiz. Diğer tepkimeleri daha ileride göreceğiz.

Protein sentezlerinde gerekli olan amino asitlerden benzen halkası içeren ikisi aşağıda verilmiştir.

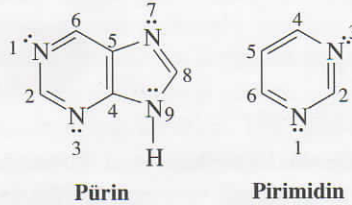


Üçüncü bir aromatik amino asit, pirol halkasına bitişik benzen halkası içeren triptofandır (Böyle aromatik halkalı sisteme indol sistemi denir, bkz. Altbölüm 20.1B).



Evrimin seyri nedeniyle insanlar benzen halkasını sentezleyecek yeteneğe sahip değildir. Bunun sonucu olarak fenilalanin ve triptofan türevleri, insanın beslenmesinde temel amino asitlerdir. Tirosin, *fenilalanin hidroksilaz* olarak bilen bir enzimin kataliziyle fenil alaninden sentezlenebildiği için, fenilalanin var oldukça, beslenme için temel madde değildir.

Bir çok biyokimyasal sistemde heterohalkalı aromatik bileşikler bulunur. Pürin ve pirimidin türevleri DNA ve RNA'nın temel kısımlarını oluştururlar.



DNA molekülü genetik bilgilerin depolanmasından sorumludur. RNA ise enzimlerin ve diğer proteinlerin sentezinde baskın şekilde rol alır (Bölüm 25).

Problem 14.13

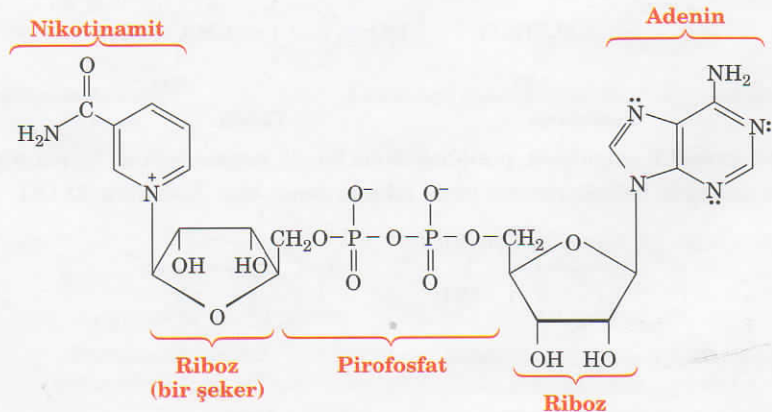
- (a) —SH grubu bazen *merkpto grubu* olarak da adlandırılır. 6-Merkaptopürin akut kan kanseri (lösemi) tedavisinde kullanılır. Yapısını yazınız. (b) Allopürinol 6-hidroksipürin, gut hastalığının tedavisinde kullanılan bir bileşiktir. Yapısını yazınız.

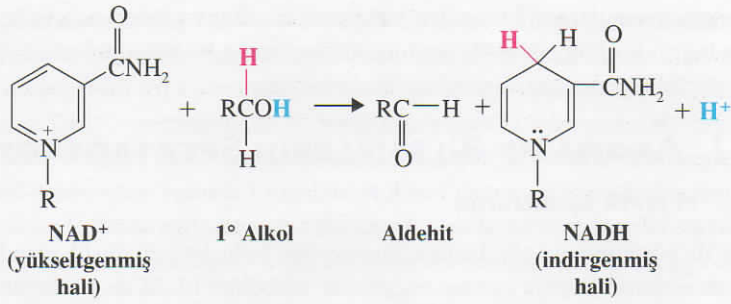
Bir piridin türevi (nikotinamit) ve bir pürin türevi (adenin), biyolojik yükseltgenmelerde yer alan en önemli koenzimlerden birinde (Altbölüm 24.9) bulunur. Bu molekül nikotinamit adenin dinükleotittir (NAD^+ , yükseltgenmiş şeklidir ve Şekil 14.23'te verilmiştir). İndirgenmiş yapısı ise NADH 'dir.

NAD^+ , alkol dehidrojenaz olarak adlandırılan karaciğer enziminin bir kısmıdır ve alkoller aldehytlere yükseltgeyebilir. Toplam değişim çok karmaşık olmasına karşın bir durumda, aromatik halkanın kazandırdığı fazladan kararlılığın (rezonans veya delokalizasyon enerjisi) *biyolojik bir kullanımı* görebiliriz.

Alkollerin aldehytlere yükseltgenmesinin basit gösterilişi bundan sonraki sayfanın başında verilmiştir.

Şekil 14.23 Nikotinamit adenin dinükleotit (NAD^+).

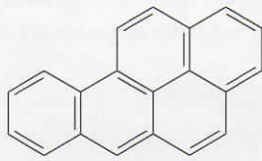




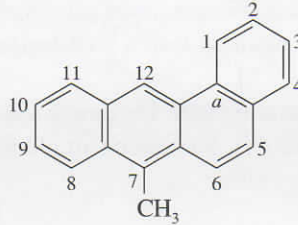
Bu ezimatik tepkimeler hakkındaki ilave bilgiler Bölüm 12 girişinde “Koenzim NADH’nin İki Durumu”nda verilmiştir.

NAD⁺’daki *aromatik* piridin halkası (gerçekte pozitif yüklü olduğu için *piridinyum* halkası) NADH’deki *aromatik olmayan* halkaya dönüşür. Piridin halkasının ekstra kararlılığı bu değişimle kaybolur. Sonuç olarak NADH’deki serbest enerji NAD⁺’dekinden daha büyüktür. Bununla birlikte, alkolün aldehite dönüşümünde serbest enerji azalır. Bu tepkimeler biyolojik sistemlerdeki eşlik ettiği için (Şekil 14.24) alkolün içerdiği serbest enerjinin bir kısmı NADH’ye transfer olmuş olur. NADH’deki depolanmış enerji, enerji gerektiren ve hayat için gerekli olan diğer biyokimyasal tepkimeleri sağlamak için kullanılır.

Yaşam için birçok aromatik bileşik çok gerekli olmasına rağmen, bazıları da tehlikelidir. Birçoğu zehirli ve benzen de dahil olmak üzere bazı benzenoit bileşikler karsinojendir. Karsinojen bileşiklere örnek olarak benzo[*a*]piren ve 7-metilbenz[*a*]antrasen verilebilir.



Benzo[*a*]piren

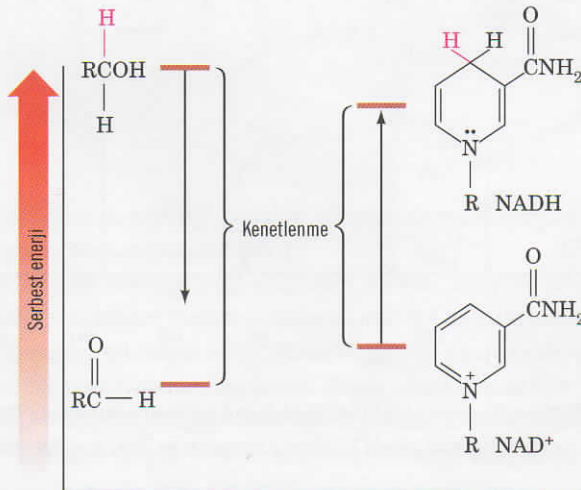


7-Metilbenz[*a*]antrasen

Benzo[*a*]piren, sigara dumanı ve otomobil eksoz gazlarında bulunmuştur. Fosil yakıtlarının tam yanmaması sonucu da bu bileşik meydana gelir. Ayrıca kömürde yapılan ızgara etlerde ve yaz günlerinde asfalt caddelerde asfalttan gelen sızıntılarda da bulunmuştur.



Benzo[*a*]piren gibi bileşiklerin karsinojenik etkilerinin mekanizması Altbölüm 11.18’de “Epoksitler, Karsinojenler ve Biyolojik Yükseltgenmenin Kimyası” kısmında tartışılmıştır.



Şekil 14.24 Bir alkolün yükseltgenmesi ve nikotinamit adenin dinükleotitin biyolojik kenetlenmesi için serbest enerji diyagramı.

Benzo[a]piren son derece karsinojen bir maddedir. Bunu gözlemek için bir farenin vücudunda belirli bir bölgedeki tüyleri traş ettikten sonra bu bölgeyi benzo[a]pirenle kaplamak yeterlidir. Fare deri kanserine yakalanacaktır.

14.11 AROMATİK BİLEŞİKLERİN SPEKTROSKOPİSİ

14.11A ¹H NMR Spektrumu

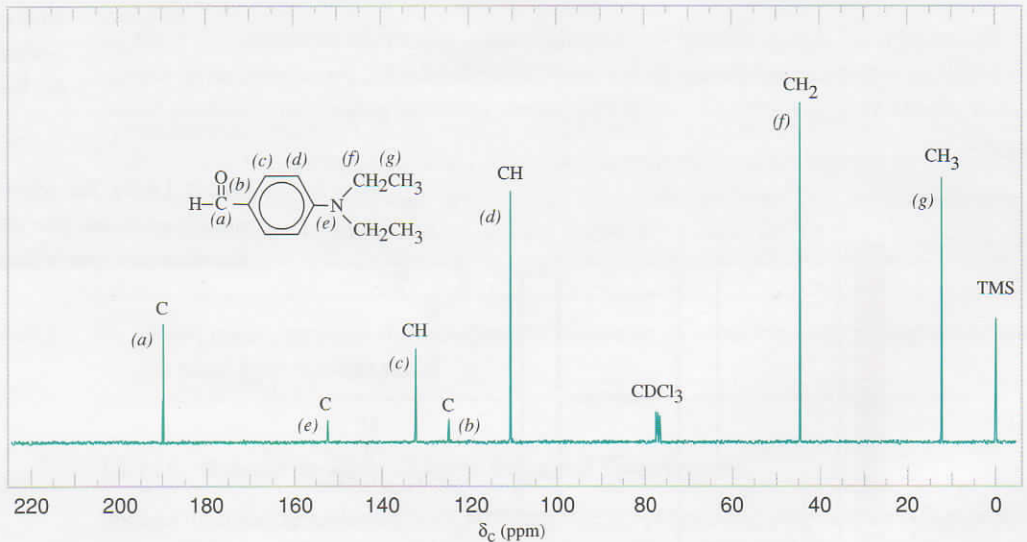
Bölüm 9'da gördüğümüz gibi benzen türevlerinin hidrojenleri, düşük alanda, δ 6,0–9,5 bölgesinde elektromanyetik ışımayı soğururlar. Altbölüm 14.7B'de gördüğümüz gibi benzen halkası tarafından oluşturulan halka akımı bir manyetik alan meydana getirir. Bu alan halka üzerinde protonların bulunduğu bölgede uygulanan manyetik alanı kuvvetlendirir ve "indüklenmiş alan" olarak adlandırılır. Bu kuvvetlendirme benzen protonlarının oldukça düşük alanda soğurma yapmalarına sebep olur.

Altbölüm 14.7B'de görüldüğü gibi [18]anulen gibi büyük halkalı aromatik bileşiklerde iç kısımdaki hidrojenler, konumları dolayısıyla, bu indüklenmiş alan tarafından oldukça fazla perdelenir. Bu bakımdan bu protonlar alışılmadık ölçüde yüksek alanda, hatta çoğu zaman negatif delta değerlerinde soğurma yaparlar.

14.11B ¹³C NMR Spektrumu

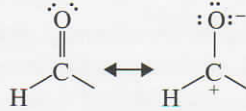
Benzen halkası üzerindeki karbon atomları ¹³C NMR spektrumunda δ 100–170 bölgesinde soğurma yaparlar. Şekil 14.25'te 4-*N,N*-dimetilaminobenzaldehitin, genişband proton eşleşmesiz ¹³C NMR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumdan hem aromatik hem de alifatik karbon atomları içeren bir bileşiğin ¹³C soğurma değerlerinin analizi için yararlanılabilir.

DEPT spektrumu (yerden kazanmak için verilmemiştir) δ 45'teki sinyalin CH₂, δ 13'teki sinyalin ise CH₃ karbonuna ait olduğunu gösterir. Bu iki sinyal etil gruplarının iki karbon atomuna aittir.



Şekil 14.25 4-*N,N*-dietilaminobenzaldehitin genişband proton eşleşmesiz ¹³C NMR spektrumu. DEPT bilgileri ve hangi pikin hangi karbone karşılık geldiği her bir pik üzerinde verilmiştir.

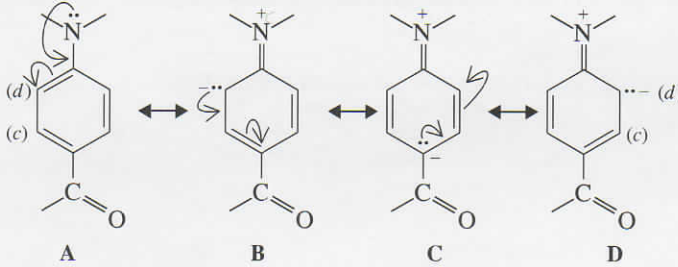
DEPT spektrumundaki δ 126 ve δ 153'teki sinyaller hidrojen içermeyen (b) ve (e) karbon atomlarına aittir (bkz Şekil 14.25). Azot atomunun daha büyük olan elektronegatifliği (karbona göre) (e) karbonuna ait sinyalin oldukça düşük olana (δ 153) kaymasına sebep olur. DEPT spektrumunda δ 190'da gözlenen CH karbonuna ait sinyal aldehit karbonuna aittir. Aldehit karbonu, oksijen atomunun çok kuvvetli elektronegatif özelliği ve karbonil grubundaki rezonans yapılarından ikinci yapının melez katkısının çok fazla olması nedeniyle bütün sinyallerden daha düşük alanda yer alır. Her iki etki nedeniyle bu karbonun elektron yoğunluğu çok düşüktür, bunun sonucu olarak oldukça düşük alana kayar.



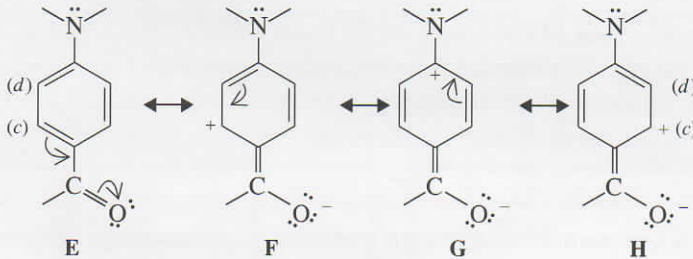
Bir aldehit grubu için rezonansla katkıda bulunan yapılar

δ 112 ve δ 133'teki sinyaller benzen halkasında bulunan (c) ve (d) olarak etiketlenen iki karbon atomu takımına aittir. DEPT spektrumunda da bu sinyallerin CH gruplarına ait olduğu verilmiştir. Fakat bu sinyaller karbon atomlarının hangi takımına aittir? Burada rezonans kuramının ilgi çekici bir uygulaması da görülmektedir.

Amino grubunun ortaklaşmamış elektron çiftinin yer aldığı A-D rezonans yapılarını yazarsak, melez katkıda bulunan yapılardan B ve D yapılarının (d) karbonunda elektron yoğunluğunu artırdığını görürüz. Diğer taraftan



aldehit grubunu da içeren E-H rezonans yapıları yazıldığında, F ve H yapılarında, (c) olarak gösterilen karbon takımında



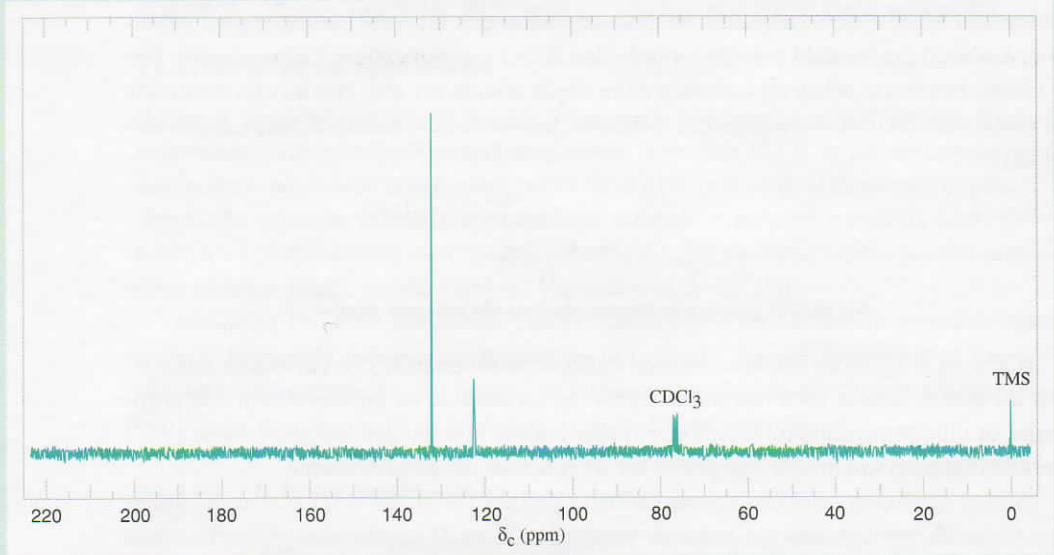
elektron yoğunluğunun azaldığı görülür. (Başka rezonans yapılar da yazılabilir. Ancak burada tartışmamızın konusu değildir.)

Karbon atomunda elektron yoğunluğunun artması onun perdelenmesini artırır ve sinyali yüksek olana kaydırır. Bunun sonucu olarak δ 112'deki sinyal, (d) olarak işaretlenen karbon atomları takımına aittir. Karbon atomu çevresinde elektron yoğunluğunu azaltan etkiler ise bu karbonun sinyalinin düşük alana kaymasına yol açar. Böylece, sonucu δ 133'teki sinyal (c) olarak etiketlenen karbon atomları takımına aittir.

Karbon-13 spektroskopisi çok fazla simetriye sahip bileşikler tanımadada oldukça yararlıdır. Aşağıda bununla ilgili bir örnek problem verilmiştir.

➤ Örnek Problem

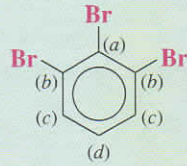
Tribromobenzenin ($C_6H_3Br_3$) genişband proton eşleşmesiz ^{13}C spektrumu Şekil 14.26'da verilmiştir. Bu hangi tribromobenzendir?



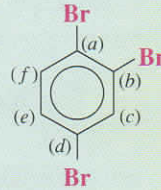
Şekil 14.26 Bir tribromobenzenin genişband proton eşleşmesiz ^{13}C spektrumu.

Cevap:

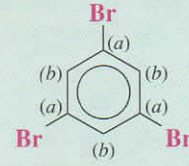
Tribromobenzen'in üç farklı yapıda yazılması mümkündür:



1,2,3-Tribromobenzen



1,2,4-Tribromobenzen



1,3,5-Tribromobenzen

Spektrumumuzda (Şekil 14.26) sadece iki pik vardır. Yani iki farklı karbon atomu olması gerekir. Bu yapılarda sadece 1,3,5-tribromobenzen oldukça simetrik bir yapıdadır ve yalnızca iki sinyal verebilir. Doğru yapı 1,3,5-tribromobenzendir. 1,2,3-Tribromobenzen dört, 1,2,4-tribromobenzen ise altı sinyal verir.

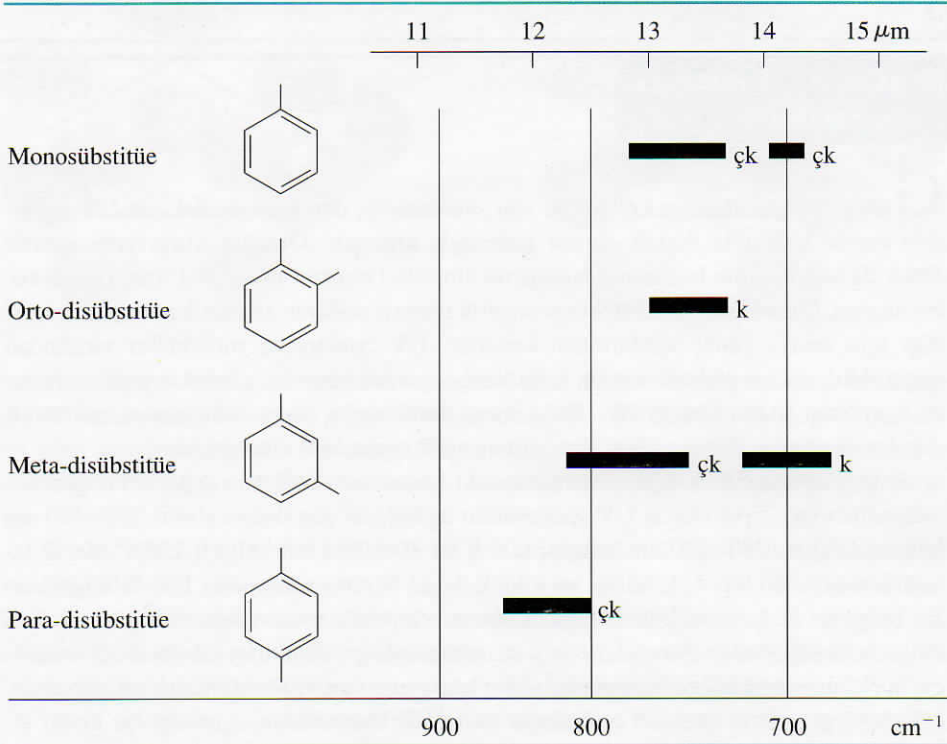
Problem 14.14

➤ Orto-, meta-, ve para-dibromobenzen izomerini ^{13}C spektroskopi verilerini kullanarak nasıl ayırt edebilirsiniz?

14.11C Sübstitüe Benzenlerin İnfrared Spektrumu

Benzen türevleri kendilerine özgü 3030 cm^{-1} 'de C—H gerilme piki verirler (Çizelge 2.7). Benzen halkasındaki karmaşık seri hareketler $1450\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde dört pik verebilir. Bu piklerden ikisi 1500 ve 1600 cm^{-1} 'dedir ve kuvvetli band olarak gözlenir.

Benzen bileşiklerinde hangi konumlarda substitüent bulunduğunu anlamak için çoğu zaman (fakat her zaman değil) $680\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki soğurma pikleri kullanılır.

Çizelge 14.21 680–860 cm^{-1} Bölgesindeki İnfrared Soğurmaları^a^a k, kuvvetli; çk, çok kuvvetli

(Çizelge 14.1). **Monosübstitiie benzenler** 690–710 cm^{-1} 'de ve 730–770 cm^{-1} 'de iki kuvvetli pik verirler.

Orto-disübstitiie benzenler 735–770 cm^{-1} 'de C—H eğilme hareketlerinden kaynaklanan kuvvetli bir soğurma piki verirler. Bu absorpsiyon C—H eğilme hareketinden kaynaklanır. **Meta-disübstitiie benzenler** 680–725 cm^{-1} arasında kuvvetli, 750–810 cm^{-1} arasında çok kuvvetli olmak üzere iki pik verirler. **Para-disübstitiie benzenler** ve 800–860 cm^{-1} arasında tek bir kuvvetli soğurma gösterirler.

Formülü $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ olan dört benzenoit bileşik 680–860 cm^{-1} bölgesinde aşağıdaki İR piklerini verir. ◀ Problem 14.15

- A, 740 cm^{-1} (kuvvetli) C, 680 cm^{-1} (kuvvetli) ve 760 cm^{-1} (çok kuvvetli)
 B, 800 cm^{-1} (çok kuvvetli) D, 693 cm^{-1} (çok kuvvetli) ve 765 cm^{-1} (çok kuvvetli)
 A, B, C, D için yapılar öneriniz.

14.11D Aromatik Bileşiklerin Görünür–Ultraviyole Spektrumları

Benzen halkasının konjuge π elektronları ultraviyole bölgede benzen halkasına özgü bir soğurma yapar. Bilinmeyen bir bileşikte, benzen halkası olup olmadığı kolayca anlaşılabilir. 205 nm'de orta şiddette bir soğurma demeti, 250–275 nm'de ise şiddeti daha az olan bir başka soğurma demeti gözlenir. Benzen halkasının dışında konjugelenme varsa başka dalga boylarında da soğurma vardır.

Güneş Koruyucuları (Güneş Işınlarna Maruz Kalma ve Bunun Etkileri)

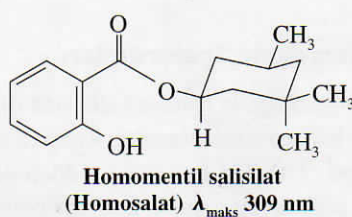
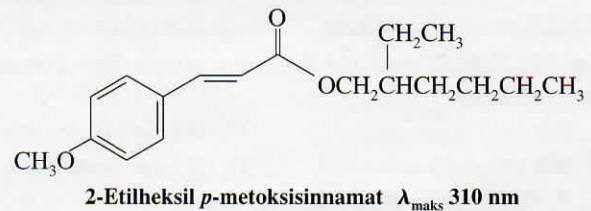
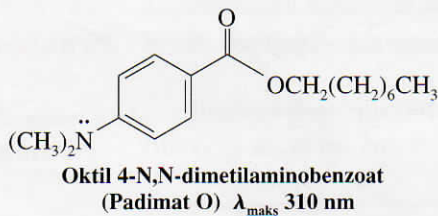


Güneş koruyucularından UV-A ve UV-B aktif madde olarak aktif metoksisi-namat ve oksibenzon içerir.

Güneş koruyucularının kullanımı, son zamanlarda, deri kanseri riskinin UV ışınlarına maruz kalmayla ilişkili olması nedeniyle artmıştır. Örneğin ultraviyole ışınları DNA’da bitişik timin bazlarının mutajenik dimerleri oluşturmaya yol açar. Güneş koruyucuları, UV bölgesindeki elektromanyetik ışımayı soğuran aromatik moleküller içerdiği için deriyi güneş ışınlarından korurlar. UV ışınları bu moleküller tarafından soğurulduğunda π elektronları ve bağa katılmayan elektronlar yüksek enerji seviyesine uyarılırlar (Altbölüm 13.9B). Daha sonra durulmayla, enerji, titreşimlerle molekülden etrafa yayılır. Böylece UV ışıması ısıya (IR ışımasına) dönüştürülür.

Güneş koruyucuları, UV spektrumundaki maksimum soğurma değerlerine göre sınıflandırılırlar. Tipik olarak UV spektrumun üç bölgesi göz önüne alınır. 320–400 nm bölgesi UV-A, 280–320 nm bölgesi UV-B ve 100–280 nm bölgesi UV-C olarak tanımlanmıştır. En tehlikeli bölge, en küçük dalga boyuna sahip olan UV-C bölgesidir. Bu bölge en fazla enerjilidir. Yeryüzü atmosferindeki ozon ve diğer bileşenler UV-C dalgalarını soğururlar. Atmosfer tabakası, ozonu tahrip eden kirleticilerce bozulmadıkça, spektrumun bu bölgesindeki ışınlardan korunmamız doğal olarak devam edecektir. UV-A bölgesindeki ışınların çoğunluğu ve UV-B bölgesindeki ışınların bir kısmı atmosferden bize ulaşacağı için, bu ışınlardan korunma amacıyla güneş koruyucuları bulunmuştur. Güneşte esmerleşme ve güneş yanıkları UV-B ışımasıyla meydana gelir. Deri kanseri riski, bazı UV-A dalga boylarında da önemli olmasına rağmen başlıca UV-B ışımasıyla ilgilidir.

Güneş koruyucularının koruma alanları, yapılarında bulunan UV-soğurucu gruplara bağlıdır. Güneş koruyucuların yapıları aşağıdaki temel bileşiklerden oluşur: *p*-aminobenzoik asit (PABA), sinamik asit (3-fenilpropenoik asit) benzofenon (difenil keton) ve salisilik asit (*o*-hidroksibenzoik asit). Çok yaygın olarak kullanılan güneş koruyucularından birkaçının yapıları ve λ_{maks} değerleri aşağıda verilmiştir. Bu yapılardaki ortak taraf, aromatik halkayla konjuge diğer fonksiyonel grupları içermeleridir.



14.11E Aromatik Bileşiklerin Kütle Spektrumu

Alkil grubu takılı benzenlerin kütle spektrumunda temel iyon, halkaya bağlı alkil grubunun birinci ve ikinci karbon atomları arasındaki bağın kopmasıyla oluşur ve sıkça m/z 91'de gözlenir. İyon önce benzik kasyon olarak meydana gelir ve çevrilme sonucu tropilyum kasyonuna ($C_7H_7^+$, Altbölüm 14.7C) dönüşür. Monoalkilbenzen bileşiklerinin kütle spektrumunda çok sık görülen diğer bir iyon da $C_6H_5^{+}$ 'dir ve m/z 77'de görülür.

Anahtar Terimler ve Kavramlar

Alifatik bileşikler	Altbölüm 14.1
Aromatik bileşikler	Altbölümler 14.1 ve 14.7D
Benzende yer değiştirme	Altbölüm 14.3
Rezonans enerjisi	Altbölüm 14.5
Hückel kuralı	Altbölüm 14.7
Anulenler	Altbölüm 14.7A
Aromatik iyonlar	Altbölüm 17.7C
Benzenoit aromatik bileşikler	Altbölümler 14.7D ve 14.8A
Benzenoit olmayan aromatik bileşikler	Altbölümler 14.7D ve 14.8B
Heterohalkalı aromatik bileşikler	Altbölüm 14.9
Fulerenler ve nanotüpler	Altbölüm 14.8C

14.16 Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.

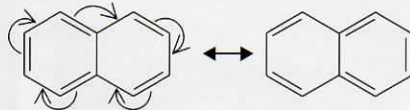
- | | |
|---|-------------------------------|
| (a) 3-Nitrobenzoik asit | (j) Benzil bromür |
| (b) <i>p</i> -Bromotoluen | (k) <i>p</i> -Nitroanilin |
| (c) <i>o</i> -Dibromobenzen | (l) <i>o</i> -Ksilen |
| (d) <i>m</i> -Dinitrobenzen | (m) <i>ter</i> -Bütilbenzen |
| (e) 3,5-Dinitrofenol | (n) <i>p</i> -Krezol |
| (f) <i>p</i> -Nitrobenzoik asit | (o) <i>p</i> -Bromoasetofenon |
| (g) 3-Kloro-1-etoksibenzen | (p) 3-Fenilsikloheksanol |
| (h) <i>p</i> -Klorobenzen Sülfonik asit | (q) 2-Metil-3-Fenil-1-bütanol |
| (i) Metil <i>p</i> -toluensülfonat | (r) <i>o</i> -Kloroanizol |

EK PROBLEMLER

14.17 Aşağıdaki her bir isim için kaç bileşik yazabilirsiniz? Her biri için yazabileceğiniz bileşiklerin açık formüllerini ve adlarını yazınız.

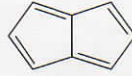
- | | |
|-----------------------|----------------------------------|
| (a) Tribromobenzenler | (d) Metilbensensülfonik asit |
| (b) Diklorofenoller | (e) $C_6H_5 - C_4H_9$ izomerleri |
| (c) Nitroanilinler | |

14.18 Hückel kuralı (Altbölüm 14.7) tek halkalı bileşiklere kesin uygulanmasına karşın, naftalinde olduğu gibi tüm çevresindeki ikili bağlar boyunca rezonans yapılar yazılabilen bisiklik bileşiklere de uygulanabilir.

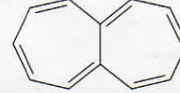


* Yıldızla işaretlenmiş problemler "çözülmesi daha zor alan problemler"dir.

Naftalin (Altbölüm 14.8A) ve azulenin (Altbölüm 14.8B) her ikisi de 10 π elektronuna sahiptir ve her ikisi de aromattır. Pentalen (aşağıda verilmiştir) oldukça antiaromatiktir ve -100°C 'da bile kararsızdır. Heptalen elde edilmiştir fakat brom bu bileşiğe katılabilir. Heptalen asitlerle tepkime verir ve düzlem yapıda değildir. Bu bileşiğe Hückel kuralı uygulanabilir mi? Hückel kuralı uygulanabilirse aromatik olmayışını nasıl açıklarsınız?

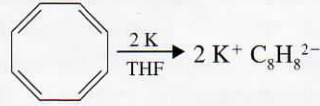


Pentalen

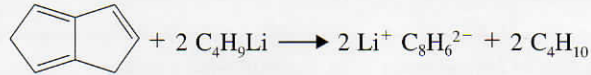


Heptalen

- 14.19** (a) 1960 yılında T. Katz (Columbia Üniversitesi), sikloototetraenin potasyum metaliyle ısıtıldığında, kararlı bir dianyon olan düzlem yapıdaki $\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ 'yi (dipotasyum tuzu olarak) meydana getirdiğini ve bu değişim olurken de siklootetraenin iki elektron kazandığını göstermiştir.

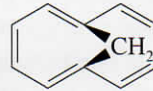


Şekil 14.7'deki moleküler orbital diyagramını kullanarak bu sonucu açıklayınız. (b) 1964 yılında Katz aşağıdaki bileşikten iki proton uzaklaştırarak (baz olarak bütillityum kullanarak) $\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ kararlı dianyonunu elde etmiştir



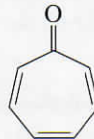
Problem 14.18'deki cevabınızı dikkate alarak burada ne olduğunu açıklayınız.

- 14.20** Altbölüm 14.7A'da verilen [10]anulenlerin hiçbirisinin aromatik olmamasına karşın aşağıda verilen 10 π elektronlu sistem aromattır.

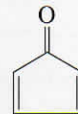


Hangi etkenler bu bileşiğin aromatik olmasını sağlamaktadır?

- 14.21** Sikloheptatrienon (I) oldukça karardır. Siklopentadienon (II), aksine oldukça kararsızdır ve oldukça hızlı bir şekilde Diels–Alder tepkimesi verir (a) Bu iki bileşiğin farklı kararlılıkları için bir açıklama getiriniz. (b) Siklopentadienonun Diels–Alder katılma ürününün yapısını yazınız.

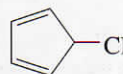


I



II

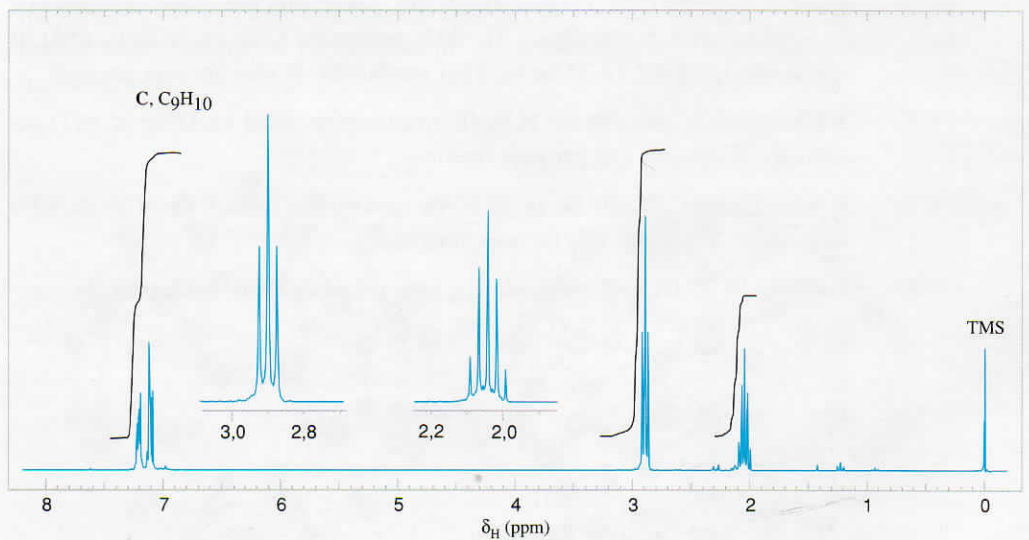
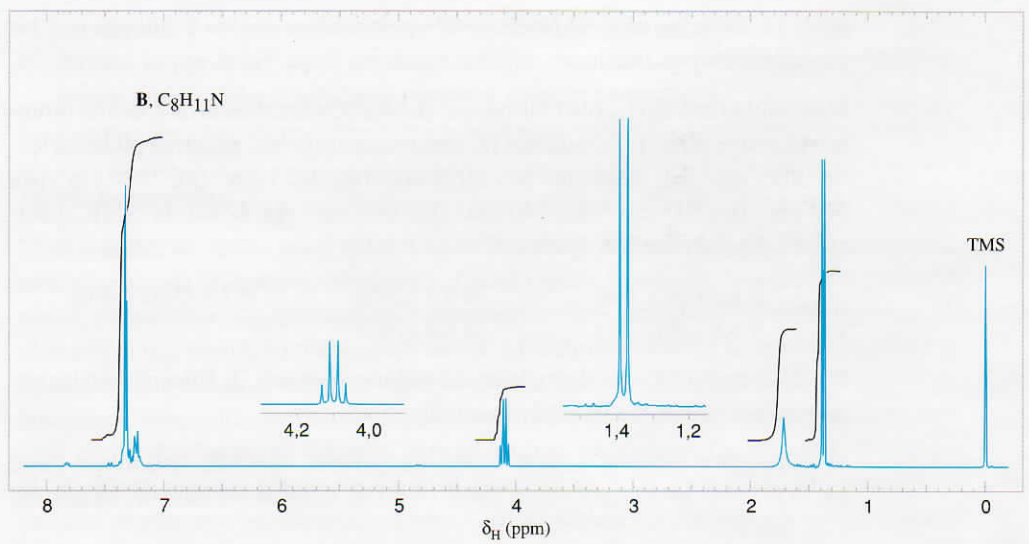
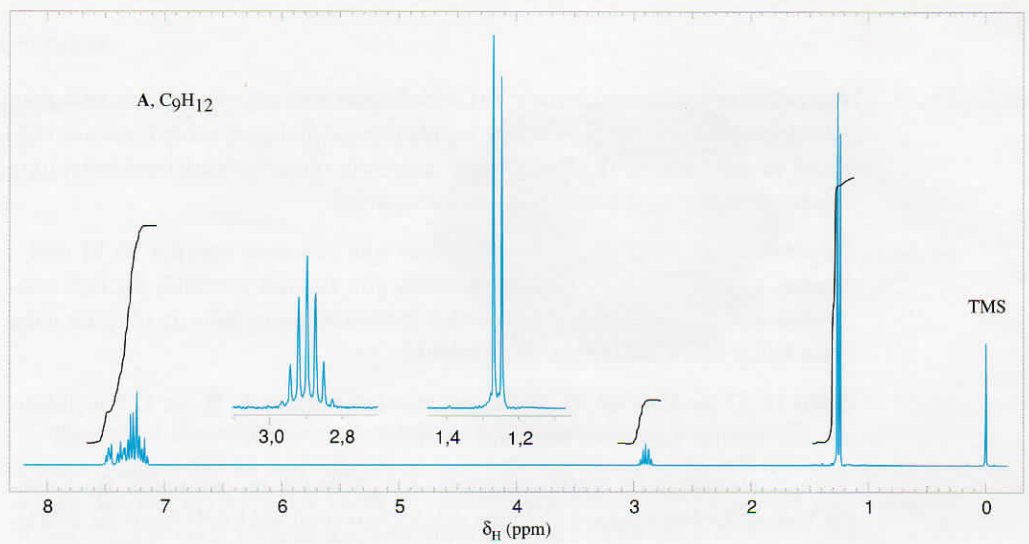
- 14.22** 5-Kloro-1,3-siklopentadienonda (aşağıda) klor atomu her iki ikili bağa göre de allilik konumda olmasına karşın, bu bileşik gümüş iyonu varlığında oldukça yavaş $\text{S}_{\text{N}}1$ tepkimesi verir (Altbölüm 15.15). Bu davranışı açıklayınız.



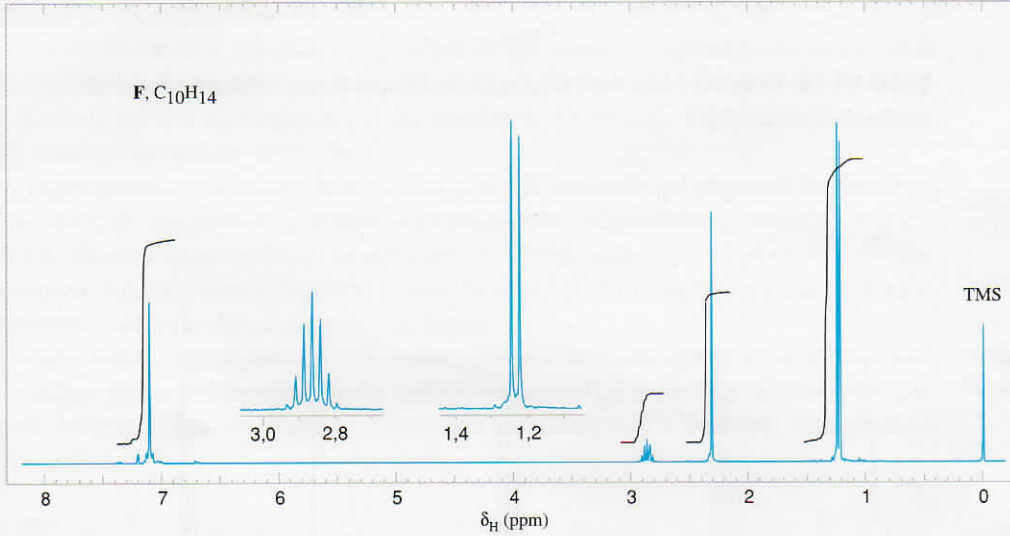
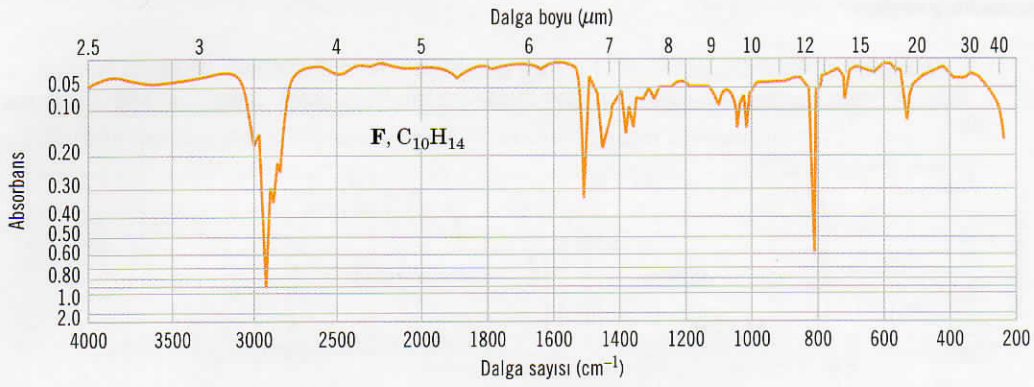
- 14.23** Aşağıdaki sonuçları açıklayınız: (a) Sikloheptatrienil anyonu antiaromatik iken siklononatetraenil anyonu düzlem yapıda (açı gerginliğine sahip olmasına rağmen) ve aromattir. (b) [16]Anulen aromatik olmamasına karşın kolaylıkla iki elektron alır ve aromatik dianyon oluşturur.
- 14.24** Rezonans enerji ölçümlerinden de (furan için rezonans enerjisi 96 kJ mol^{-1} , benzen için 151 kJ mol^{-1}) anlaşılacağı gibi furanın aromatik özelliği benzenden daha azdır. Furanın, benzenden aromatikliğinin daha az oluşunu daha önce hangi kimyasal olayla incelemiştik?
- 14.25** Şekil 14.27 (s. 654)'de ^1H NMR spektrumları verilen **A**, **B**, ve **C** bileşiklerinin her birinin yapılarını bulunuz.
- 14.26** Siklooktatetraenin ^1H NMR spektrumu $\delta 5,78$ 'de tek bir pik içerir. Bu sinyalin yeri siklooktatetraenin elektron delokalizasyonu hakkında nasıl bir açıklama getirir?
- 14.27** Şekil 14.28'de (s. 655) ^1H NMR ve IR spektrumları verilen **F** bileşiği için bir yapı yazınız.
- 14.28** Molekül kütlesi C_9H_{10} olan bir bileşik (**L**) karbon tetraklorürlü ortamda bromla tepkimeye girer. **L** Bileşiğinin IR spektrumu aşağıdaki soğurma piklerini içerir: 3035 cm^{-1} (o), 3020 cm^{-1} (o), 2925 cm^{-1} (o), 2853 cm^{-1} (z), 1640 cm^{-1} (o), 990 cm^{-1} (k), 915 cm^{-1} (k), 740 cm^{-1} (k), 695 cm^{-1} (k). **L**'nin ^1H NMR spektrumu aşağıdaki verileri içerir:
- | | | |
|--------------------------|--------------------|-------------------------|
| $\delta 3,1$ (2H), ikili | $\delta 5,1$ çoklu | $\delta 7,1$ (5H) çoklu |
| $\delta 4,8$ çoklu | $\delta 5,8$ çoklu | |
- UV Spektrumu 255 nm 'de maksimum soğurma gösterir. **L** Bileşiği için bir yapı öneriniz ve her bir IR pikini yorumlayınız.
- 14.29** **M** Bileşiğinin molekül kütlesi C_9H_{12} 'dir. **M**'nin ^1H NMR spektrumu Şekil 14.29 (s. 655) ve IR spektrumu Şekil 14.30 (s. 656)'da verilmiştir. **M** için bir yapı öneriniz.
- 14.30** Molekül formülü $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ olan bileşik (**N**), soğuk sulu potasyum permanganat ile tepkime verir. **N** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu Şekil 14.31'de (s. 656) IR spektrumu ise Şekil 14.32'de (s. 656) verilmiştir. **N** için bir yapı öneriniz.
- 14.31** **X** bileşiğinin (C_8H_{10}) IR ve ^1H NMR spektrumları Şekil 14.33'de (s. 657) verilmiştir. **X** bileşiği için bir yapı öneriniz.
- 14.32** **Y** bileşiğinin ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$) IR ve ^1H NMR spektrumları Şekil 14.34'de (s. 658) verilmiştir. **Y** bileşiği için bir yapı öneriniz.
- 14.33** Kafeinin ^1H NMR spektrumunda kaç tane pik oluşmasını beklersiniz?



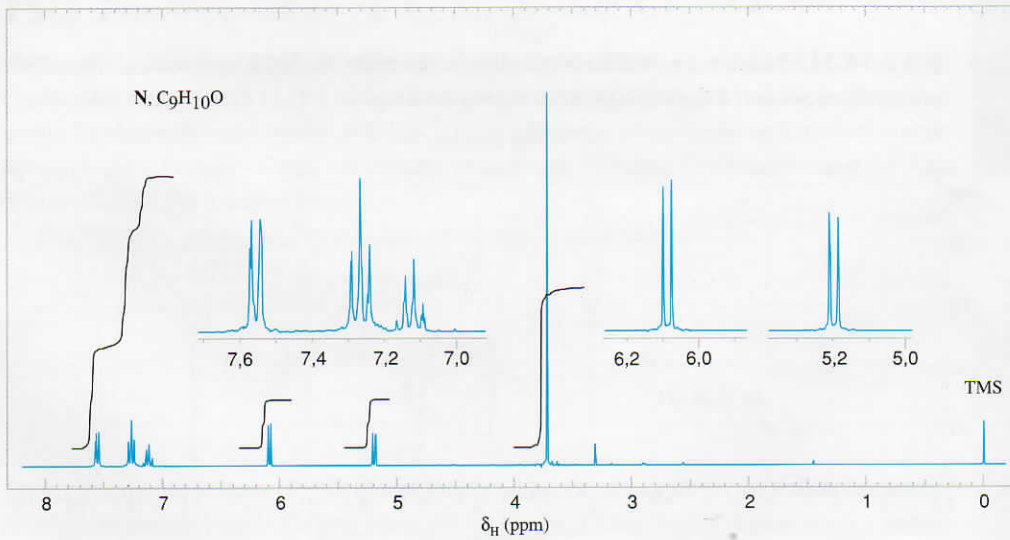
(b) Kafeinin IR spektrumunda bu bileşiğe özgü hangi pikleri beklersiniz?



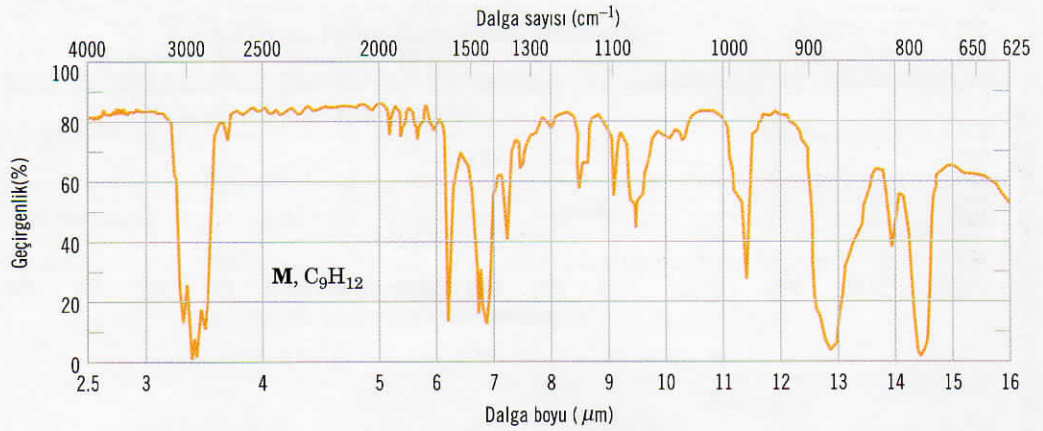
Şekil 14.27 Problem 14.25 için 300 MHz 1H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca verilmiştir.



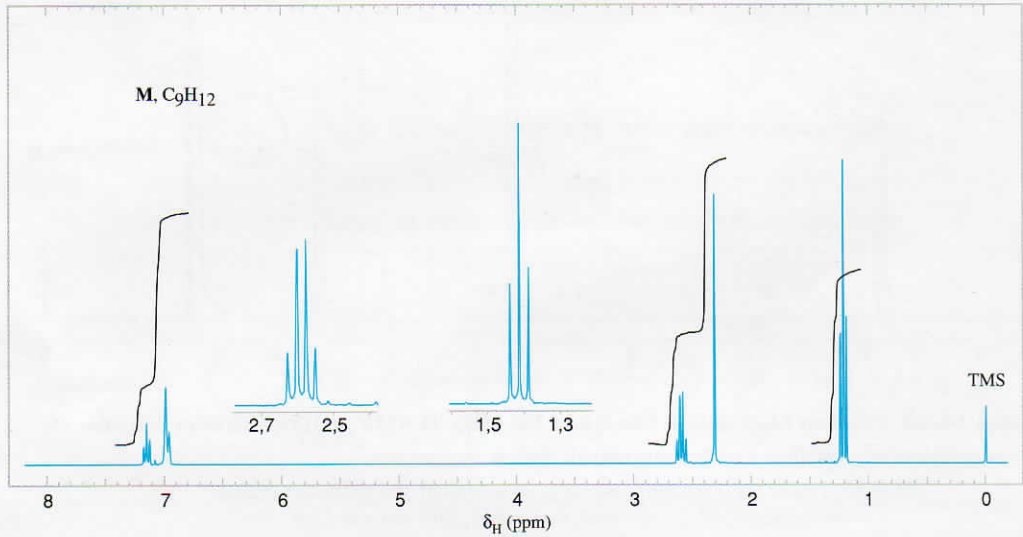
Şekil 14.28 Problem 14.27'deki F bileşiğinin 300 MHz 1H NMR ve IR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca verilmiştir.



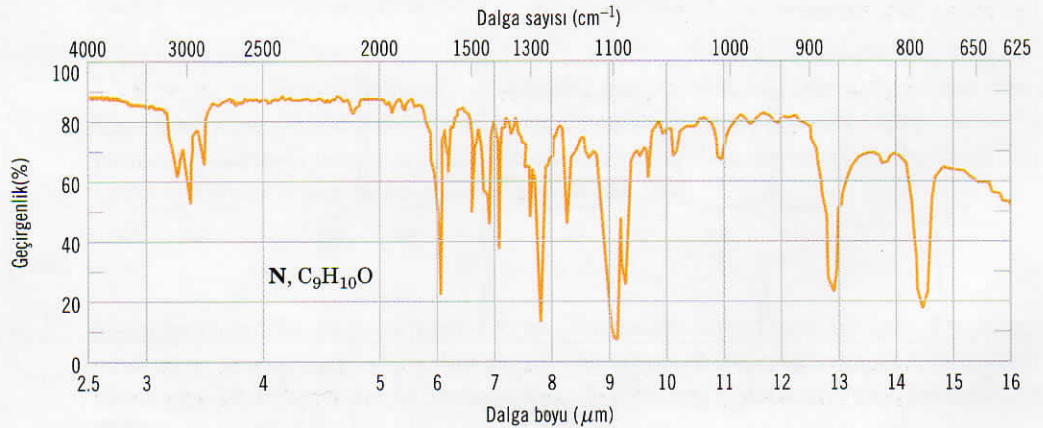
Şekil 14.29 Problem 14.29'deki M bileşiği için 300 MHz 1H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca verilmiştir.



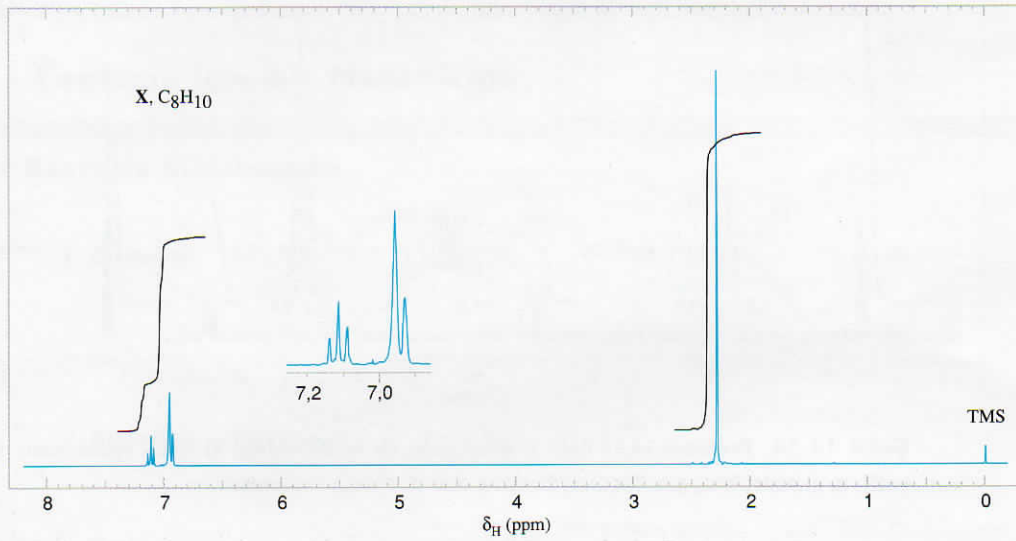
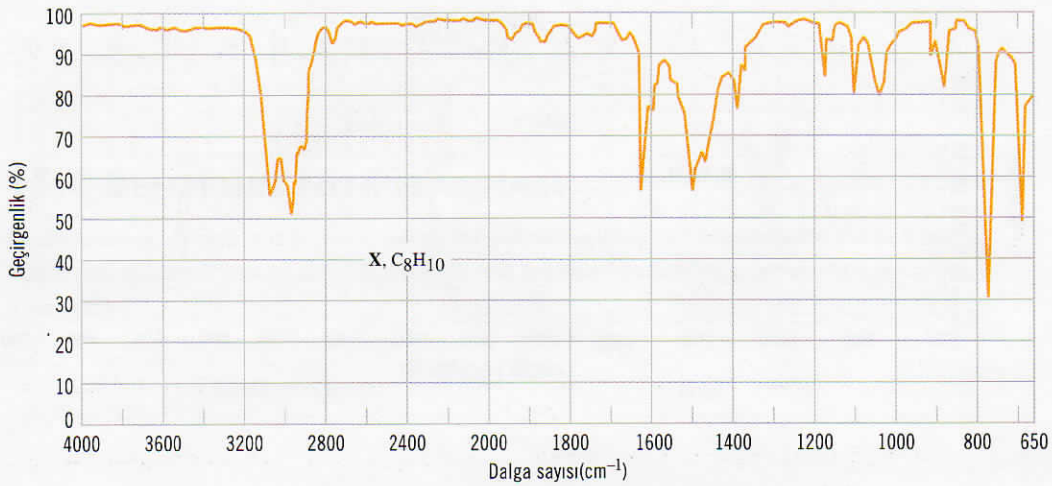
Şekil 14.30 Problem 14.29'deki M bileşiğinin İR spektrumu (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.'nın izniyle).



Şekil 14.31 Problem 14.30'deki N bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca verilmiştir.

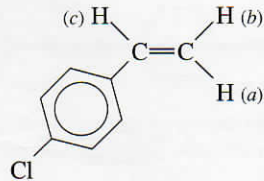


Şekil 14.32 Problem 14.30'deki N bileşiğinin İR spektrumu (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.'nın izniyle).

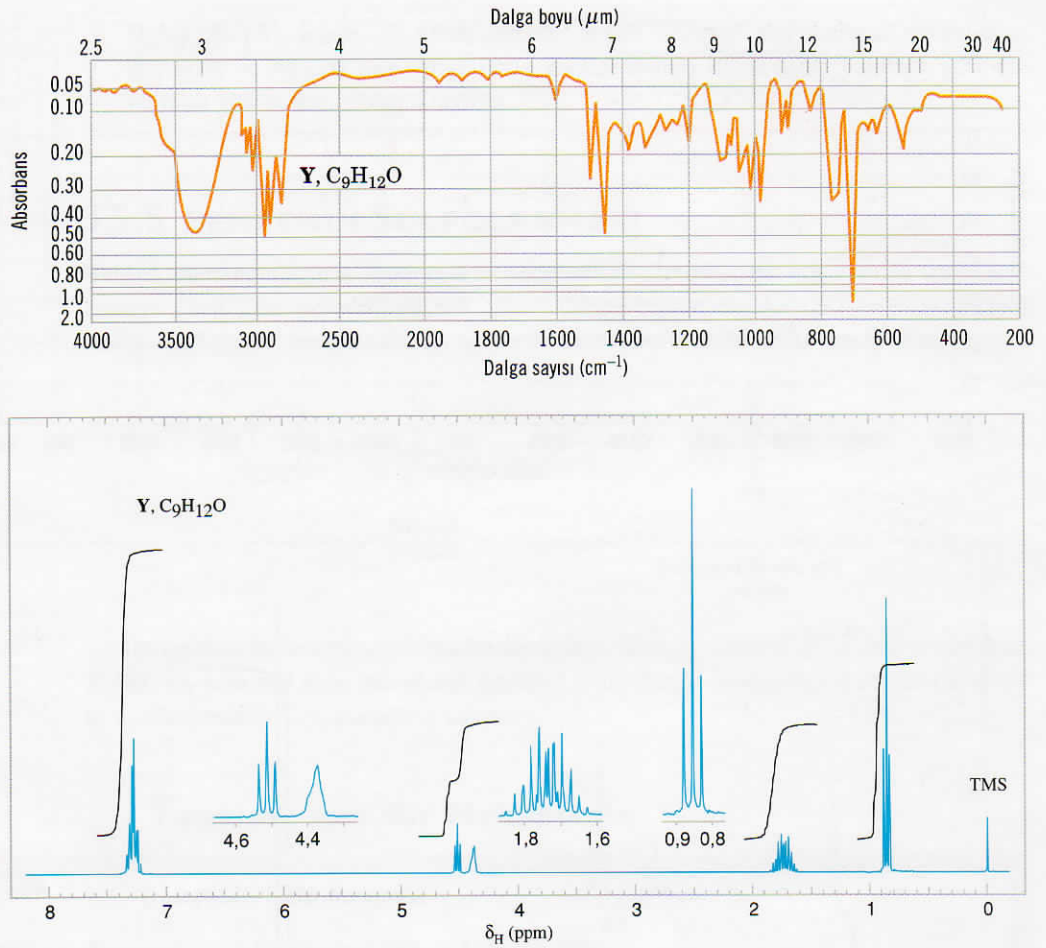


Şekil 14.33 Problem 14.31'deki X bileşiğinin IR ve 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Sin-yallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca verilmiştir.

*** 14.34** Aşağıda verilen verilere göre, *p*-klorostirenin vinil hidrojenleri ^1H NMR spektrumunda nasıl gözlenecektir?



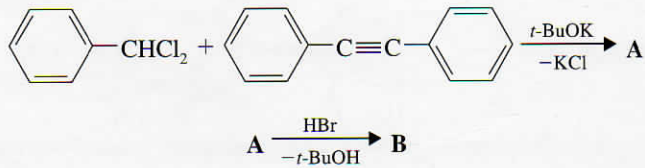
Halkanın indüklenmiş manyetik alan tarafından yapılan perdelememe etkisi en fazla (c) protonunda (δ 6,7), en az ise (b) protonunda (δ 5,3) hissedilir. (a)'nın kimyasal kayma değeri yaklaşık δ 5,7'dir. Eşleşme sabitleri yaklaşık olarak $J_{ac} \cong 18$ Hz, $J_{bc} \cong 11$ Hz, ve $J_{ab} \cong 2$ Hz'dir. (Bu eşleşme sabitleri vinilik sistemlere özgüdür. Trans hidrojenlerin eşleşme sabitleri cis hidrojen atom-



Şekil 14.34 Problem 14.32'deki Y bileşiğinin İR ve 300 MHz ¹H NMR spektrumu. Sinyallerin genişletilmiş şekilleri kaydırılmış olarak ayrıca verilmiştir.

larının eşleşme sabitlerinden daha büyüktür. İkiz vinilik hidrojenlerin eşleşme sabitleri oldukça küçüktür.)

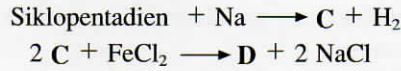
*** 14.35** Aşağıdaki tepkimeyi ele alınız.



A ara ürünü kovalent bağlı bir bileşiktir. Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumunda aromatik halka protonları için olanlara ek olarak δ 1,21'de bir pik daha vardır ve bu sinyallerin alan oranı 5 : 3'tür. En son ürün olan B, iyonik yapıdadır ve sadece aromatik hidrojen sinyalleri vardır.

A ve B nin yapılarını bulunuz.

- * 14.36 Aşağıdaki verilen sentezde son ürün **D**, kırmızı renkli kristal yapıda olup erime noktası 174° ve kütlesi 186'dır.



D ürününün ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu bu bileşiğin tek tip karbon ve tek tip hidrojen atomuna sahip olduğunu göstermiştir.

C'nin yapısını bulunuz. **D**'nin simetrisinin çok fazla oluşunu yapıyla nasıl açıklarsınız? (**D**, öğle yemeğinden sonra yiyebileceğimiz tat veren bileşikler grubundan olan bir bileşiktir.)

- * 14.37 **E** bileşiğinin spektrum verileri aşağıda verilmiştir Yapısını bulunuz.

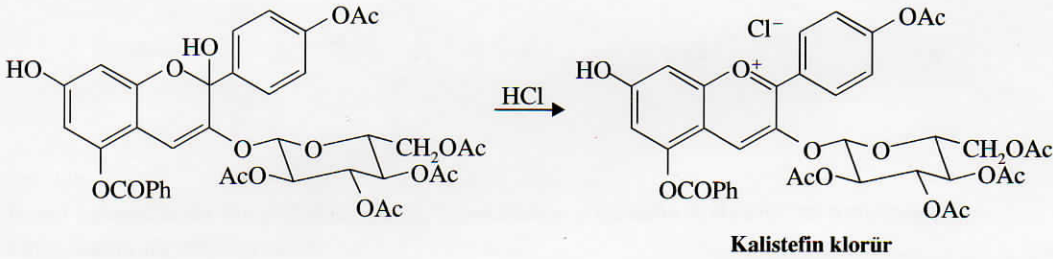
MS (m/z): En ağır pik 202'dedir.

İR (cm^{-1}): 3030–3080, 2150 (çz), 1600, 1490, 760 ve 690

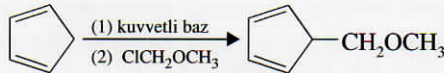
^1H NMR (δ): merkezi 7,34'de olan bir çoklu.

UV (nm): 287 ($\epsilon = 25.000$), 305 ($\epsilon = 36.000$) ve 326 ($\epsilon = 33.000$)

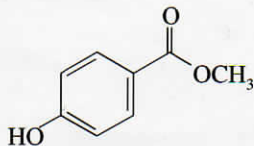
1. Kalistefin klorür, eflatun-kırmızı yıldız çiçeğinden alınan bir kırmızı çiçek pigmentidir. Bu bileşiğin sentezindeki basamaklardan birisi aşağıda verilmiştir. Bu basamaktaki mekanizmayı oklarla gösteriniz. Bu dönüşümün niçin uygun bir süreç olduğunu açıklayınız.



2. Prostaglandin $\text{F}_{2\alpha}$ ve prostoglandin E_2 sentezlerinin başlangıcında, E. J. Corey (*J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91 9675–5677) aşağıdaki tepkime serisini kullanmıştır. Bu tepkimeyi gösteriniz ve bu tepkimenin niçin mantıklı bir işlem olduğunu açıklayınız.

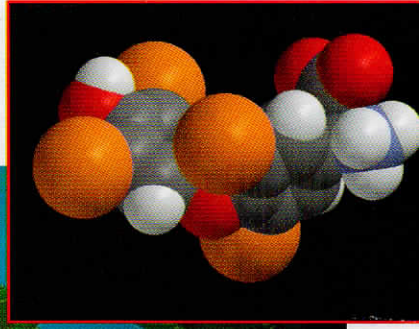


3. Metil *p*-hidroksibenzoatın aromatik hidrojenlerine ait ^1H NMR sinyalleri 7,05 ve 8,04 ppm'de (δ) iki ikili şeklinde gözlenir. Her bir sinyalin hangi hidrojenlere ait olduğunu bulunuz. Katkıda bulunan rezonans yapıları çizerek cevabınızı bağlı elektron yoğunluklarına göre açıklayınız.



**ÖĞRENME GRUBU
PROBLEMLERİ**

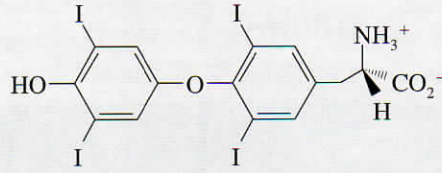
4. DNA'nın yapısında bulunan bir heterohalkalı aromatik bileşik olan adeninin yapısını çiziniz. Adenin halkasının aromatik sistemine ait *olmayan* elektronlarını belirtiniz. Halka üzerindeki azot atomlarından hangisi en kuvvetli bazik, hangisi en az bazik özellik gösterir?
5. NADH ve NAD⁺'da bulunan nikotinamit halkasının yapısını çiziniz. NADH'nin NAD⁺'ya dönüşümünde, NAD⁺'daki aromatik piridinyum iyonu oluşurken hangi hidrojen transfer olur?



Aromatik Bileşiklerin Tepkimeleri

Tiroksinin Biyosentezi: İyot İçeren Aromatik Yer Değiştirme

Tiroksin (yukarıdaki şekilde gösterilen) metabolik hızı düzenlemede rol alan anahtar hormonlardan birisidir. Tiroksin, pek çok dokuda oksijen tüketiminde genel bir artışa neden olduğu gibi, karbohidratların, proteinlerin ve lipidlerin metabolizmasında da bir artışa neden olur. Düşük tiroksin seviyeleri (hipotiroidizm) şişmanlığa ve uyuşukluğa yol açabilir. Yüksek tiroksin seviyeleri (hipertiroidizm) ise zıt etkilere neden olabilir. Tiroit bezi, tiroksini, beslenmemizdeki iki gerekli bileşen olan iyot ve tiroksinden yapar. Bazı kültürlerde deniz yosunundan elde edilen (yukarıdaki fotoğrafa bakınız) gıda ve katkı maddelerinin iyotun ana kaynağı olmasına rağmen, çoğumuz iyotu iyotlanmış tuzdan alırız. Bununla birlikte, tiroit hormonunun anormal seviyesi yaygın bir hastalıktır. Kronik olarak düşük tiroksin seviyeleri (tedavi edilmezse) tiroit bezinin büyüttiği guatr olarak bilinen rahatsızlığa neden olabilir. Düşük tiroksin seviyeleri hormon ilavesi ile kolaylıkla düzeltilebilir.



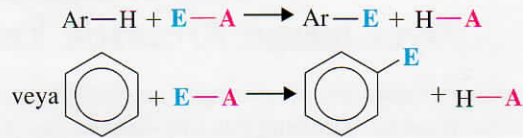
Tiroksin

Tiroksin biyosentezi için, yukarıda belirtildiği gibi, tirosin ve iyot gereklidir. Tiroid bezi, iyot ve tirosin, tiroglobulin olarak adlandırılan bir protein (amino asitlerin bir polimeri) şeklinde depolar. Her bir tiroglobulin molekülü 140 tirosin birimi (birçok diğer amino asit ile birlikte) içerir. İyot, tiroglobulindeki tirosin birimlerinin yaklaşık %20'sine girer. İyotun tiroglobuline girmesini sağlamak için, iyodoperoksidaz denilen bir enzim yiyeceklerimizdeki (örn. iyotlu sofra tuzundan) *nükleofilik* iyodür anyonlarını *elektrofilik* iyot türlerine dönüştürür. İyotun bu elektrofilik şekli, tiroglobulindeki tirosin ile, bu bölümün konusu olan *elektrofilik aromatik yer değiştirme* olarak isimlendirilen bir mekanizma ile tepkimeye girer. Elektrofilik aromatik yer değiştirmeyi inceledikten sonra, bu bölümde sonraki bir kısımda "Tiroksin Biyosentezine İyotun Katılımının Kimyası"nda tiroksine tekrar döneceğiz.

15.1 ELEKTROFİLİK AROMATİK YER DEĞİŞTİRME TEPKİMLERİ

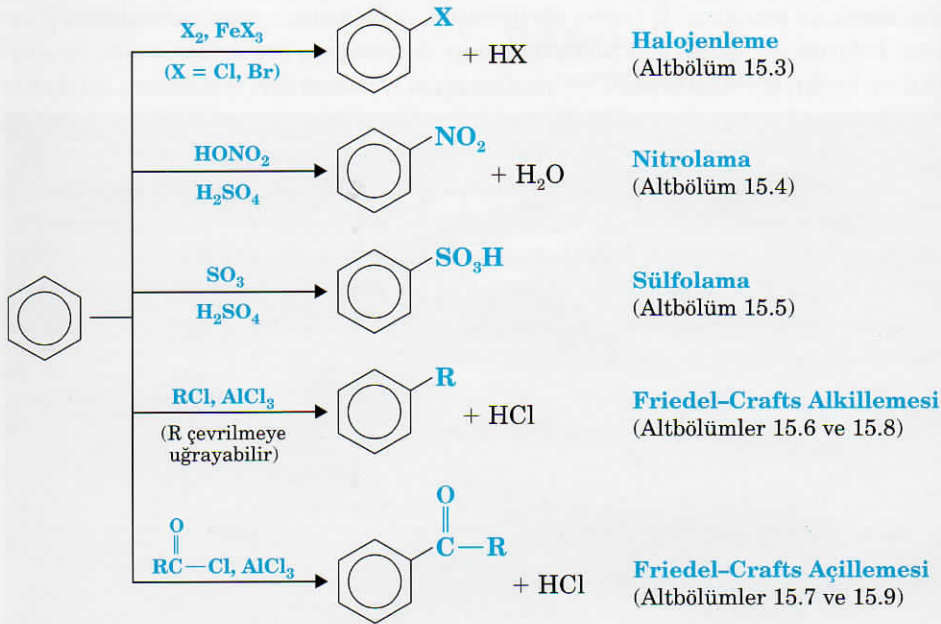
Aromatik hidrokarbonlar genellikle **arenler** olarak bilinirler. Bir **aril grubu** arenden bir hidrojen atomu çıkarılması ile oluşur ve sembolü Ar— dir. Bundan dolayı arenler, alkanların RH olarak gösterilmesi gibi ArH olarak gösterilirler.

Benzenoit arenlerin en karakteristik tepkimesi, elektrofilik reaktiflerle tepkimeye girdiği zaman verdiği yer değiştirme tepkimeleridir: Bu tepkimeler aşağıda genel olarak verilen tipteki tepkimelerdir.



Elektrofiller ya pozitif bir iyon (E^+) ya da büyük kısmı pozitif yüke sahip elektron eksikliği olan diğer bazı türlerdir. Atbölüm 15.3'te öğreneceğimiz gibi, benzen, FeBr_3 varlığında bromla tepkimeye girdiğinde bromlanabilir. Brom ve FeBr_3 pozitif brom iyonunu (Br^+) oluşturmak üzere tepkime verirler. Bu pozitif brom iyonları elektrofil olarak davranır ve benzen halkasına atak yaparak bir hidrojen atomuyla yer değiştirir. Bu tepkimeye **elektrofilik aromatik yer değiştirme**, (EAS) denir.

Elektrofilik aromatik yer değiştirmeler aromatik bir halkaya değişik grupların doğrudan girmesini sağlar. Bu bakımdan birçok önemli bileşiğin elde edilmesinde sentetik bakımdan önemli bir yoldur. Beş temel elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi Şekil 15.1'de verilmiştir. Altbölüm 15.3 ve 15.7'de tepkimelerin her birinde elektrofilin ne olduğunu da öğreneceğiz.



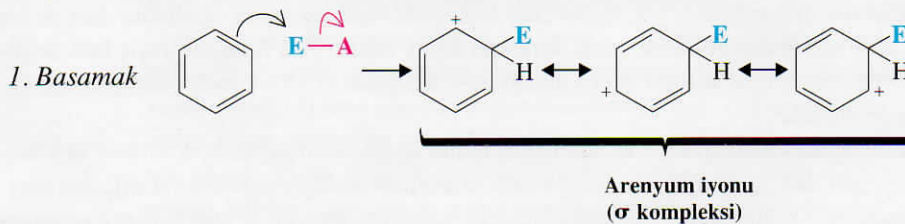
Şekil 15.1 Elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleri.

15.2 ELEKTROFİLİK AROMATİK YER DEĞİŞTİRME İÇİN GENEL BİR MEKANİZMA: ARENYUM İYONLARI

Benzen esasen içerdiği π elektronlarından dolayı elektrofilik atığa karşı duyarlıdır. Bu bakımdan, benzen bir alkene benzer ve bir alkenin bir elektrofille tepkimesinde olduğu gibi atak yapılan yer π bağıdır.

Ancak Bölüm 14'te, aromatik bileşiklerin tepkimelerinin alkenlerinkinden çok farklı olduğunu gördük. Benzenin halkadaki altı π elektronunun oluşturduğu kapalı kabuk, benzene özgü bir kararlılık sağlar. Böylece, benzen elektrofilik atığa karşı hassas olmasına karşın *katılma tepkimelerinden çok yer değiştirme tepkimelerine* uğrar. Yer değiştirme tepkimelerinde elektrofili ile tepkime olduktan sonra, 6 π elektronlu aromatik sistem yeniden sağlanır. Elektrofilik aromatik yer değiştirme için genel bir mekanizmayı inceleyerek bunun nasıl olduğunu anlayabiliriz.

Birçok deney sonucu, elektrofillerin benzenin π sistemine, **arenyum iyonu** (veya bazen bir σ kompleksi) olarak bilinen **aromatik olmayan bir karbokasyon** oluşturmak üzere atak yaptığını gösterir. Bu basamağı gösterirken π elektronlarının hareketini daha iyi izlemek için Kekulé yapılarını kullanmak daha uygundur.



1. Basamakta elektrofili, benzen halkasının bir karbonuyla bir σ bağı oluşturmak için altı-elektronlu π -sisteminden iki elektron alır. Bu bağı oluşumu halkalı yapıdaki π elektron sistemini bozar, çünkü, arenyum iyonu oluşumunda elektrofille bağı oluşturan kar-

15.1 Elektrofilik Aromatik Yer Değiştirme Tepkimeleri
15.2 Elektrofilik Aromatik Yer Değiştirme için Genel Bir Mekanizma: Arenyum İyonları
15.3 Benzenin Halojenlenmesi
15.4 Benzenin Nitrolanması
15.5 Benzenin Sülfolanması
15.6 Friedel-Crafts Alkillemesi
15.7 Friedel-Crafts Açıllemesi
15.8 Friedel-Crafts Tepkimelerinin Kısıtlamaları
15.9 Friedel-Crafts Açıllemelerinin Sentetik Uygulamaları: Clemmensen İndirgemesi
15.10 Etkinlik ve Yönlendirme Üzerine Sübstitüent Etkileri
15.11 Elektrofilik Aromatik Yer Değiştirmede Sübstitüent Etkileri Teorisi
15.12 Alkilbenzenlerin Yan Zincir Tepkimeleri
15.13 Alkenilbenzenler
15.14 Sentetik Uygulamalar
15.15 Nükleofilik Yer Değiştirme Tepkimelerinde Benzilik ve Alililik Halojenürler
15.16 Aromatik Bileşiklerin İndirgenmesi

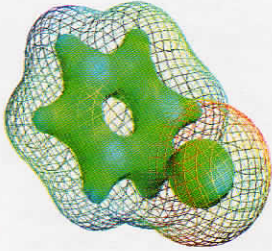


Resonans yapıları (burada arenyum iyonları için kullanıldıkları gibi) elektrofilik aromatik yer değiştirmeyi görmemiz için önemli olacaktır.



Kimyasal formüller için olan renkli şemamızda, mavi renk genellikle elektrofilik veya elektron çekici karakterdeki grupları gösterir. Kırmızı renk Lewis bazı veya elektron verici karakterdeki ya da öyle olabilen grupları belirtir.

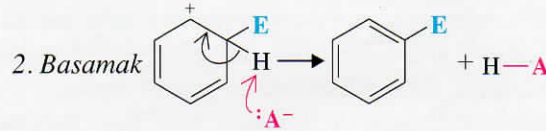
Problem 15.1



Şekil 10.2 Bromun benzenle elektrofilik katılması ile oluşan arenyum iyonu ara ürünü için hesaplanarak bulunan yapı (Altbölüm 15.3). Bağ yapan elektronların temel konumu için olan elektrostatisel potansiyel haritasından (üç boyutlu yüzeyle gösterilmiştir) pozitif yükün (mavi) başlıca elektrofiliğin bağlandığı karbona göre orto ve para karbonlarda olduğu görülmektedir. Yükün bu dağılımı arenyum iyonu için olan rezonans modeli ile uyum içindedir. (van der Waals yüzeyi tel örgüyle gösterilmiştir.)

bon atomu sp^3 melezleşmiş yapıya dönüşmüştür ve bu nedenle artık kullanılabilir p orbitali kalmamıştır. Şimdi halkanın yalnızca sp^2 melezleşmiş beş karbon atomu ve p orbitalleri vardır. Bu beş p orbitali boyunca arenyum iyonunun dört π elektronu delokalize olur. Bromun benzenle elektrofilik katılması ile oluşan arenyum iyonu için hesaplanmış elektrostatisel potansiyel haritası, arenyum iyonu halkasındaki pozitif yük dağılımının (Şekil 15.2) katkıda bulunan rezonans yapılarında gösterildiği gibi olduğunu belirtir.

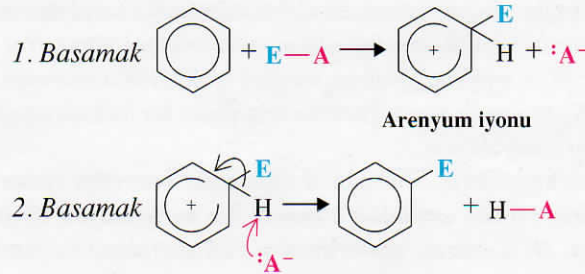
2. basamakta arenyum iyonunun elektrofili bulunduran karbon atomundan bir proton çıkartılır. Bu protonu karbona bağlayan iki elektron π sisteminin bir parçası haline gelir. Elektrofili içeren karbon atomu tekrar sp^2 melezleşir ve altı tam delokalize π elektronlu benzen türevi oluşur. 2. basamağı, arenyum iyonlarını temsil eden rezonans yapılarından herhangi biri ile gösterebiliriz.



(Proton, ortamdaki herhangi bir baz ile, örneğin, elektrofilden türemiş anyon ile uzaklaştırılır.)

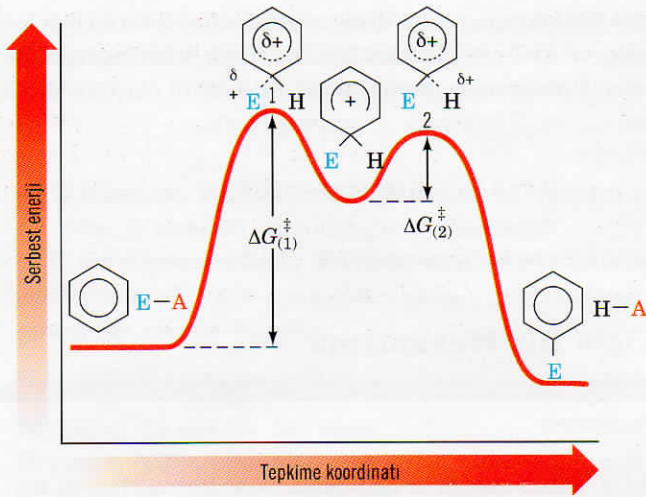
➤ Arenyum iyonu için olan üç rezonans yapıdan her birisini kullanarak bir proton çıkışının nasıl olduğunu ve her bir gösterilişin üç konjuge ikili bağa sahip (yani, altı tam delokalize olmuş π elektronu olan) benzen halkasını nasıl oluşturduğunu gösteriniz.

Kekulé yapıları, elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinde (biraz ileride inceleyeceğimiz, anlamamıza yaptığı katkıdan dolayı çok değerli olan rezonans teorisinin kullanımına izin verdiğinden) tepkime mekanizmalarının yazılması için çok uygundur. Mekanizma, kısa ve öz şekliyle benzenin modern formülü kullanılarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.



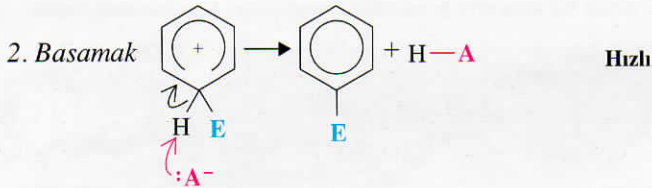
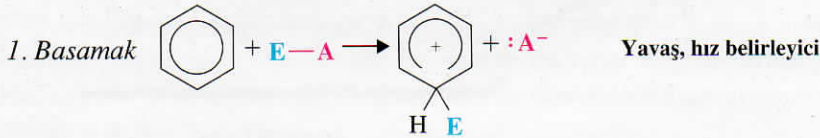
Elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinde arenyum iyonunun gerçek bir ara ürün olduğunu gösteren kesin deneysel kanıt vardır. Ara ürün bir geçiş hali değildir. Arenyum iyonu, serbest enerji diyagramında (Şekil 15.3) iki geçiş halinin enerjisi arasında bulunur.

Benzen ve elektrofilden, E^+ , arenyum iyonu oluşturan tepkime için serbest aktifleşme enerjisi, $\Delta G^\ddagger_{(1)}$, arenyum iyonundan son ürüne neden olan tepkimenin aktifleşme enerjisinden, $\Delta G^\ddagger_{(2)}$, büyüktür. Bu beklediğimiz bir sonuçtur. Benzen ve elektrofilden arenyum iyonunu veren tepkime, benzenin rezonans enerjisini kaybetmesinden dolayı, oldukça endotermiktir. Tersine, arenyum iyonundan substitüe benzeni veren tepkime, benzen halkasının rezonans enerjisini tekrar kazanmasından dolayı oldukça eksotermiktir.



Şekil 15.3 Elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi için serbest enerji diyagramı. Arenyum iyonu 1. ve 2. geçiş hallerinin arasında bulunan gerçek bir ara üründür. Geçiş halinde, elektrofil ve benzenin bir karbon atomu arasındaki bağ kısmen oluşur. Geçiş hali 2'deyse, aynı benzen karbon atomu ve hidrojen atomu arasındaki bağ kısmen kırılır.

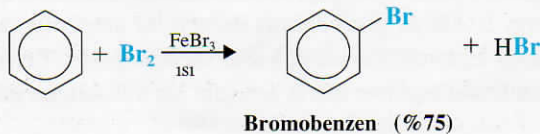
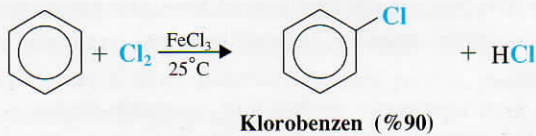
Aşağıdaki iki basamaktan birincisi — arenyum iyonu oluşum basamağı — elektrofilik aromatik yer değiştirmede genellikle hız belirleyici basamaktır.



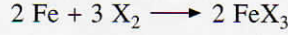
İkinci basamaktaki bir protonun çıkışı, 1.basamağa göre daha hızlı olur ve toplam tepkime hızına bir etkisi yoktur.

15.3 BENZENİN HALOJENLENMESİ

Benzen, karışımında bir Lewis asidi bulunmadıkça brom veya klorla tepkime vermez. (Sonuç olarak, benzen karbon tetraklorür içerisindeki bromun rengini gidermez.) Ancak Lewis asitleri bulunduğunda benzen, brom veya klorla hemen tepkimeye girer ve tepkimeler, iyi verimlerle, sırasıyla bromobenzen ve klorobenzeni verir.



Aromatik halkanın klorlanması ve bromlanması için kullanılan en etkin Lewis asitleri susuz FeCl_3 , FeBr_3 ve AlCl_3 'tür. Ferrik klorür ve ferrik bromür genellikle tepkime ortamına demir eklenerek oluşturulur. Demir, ferrik halojenürü oluşturmak üzere halojenle tepkimeye girer.



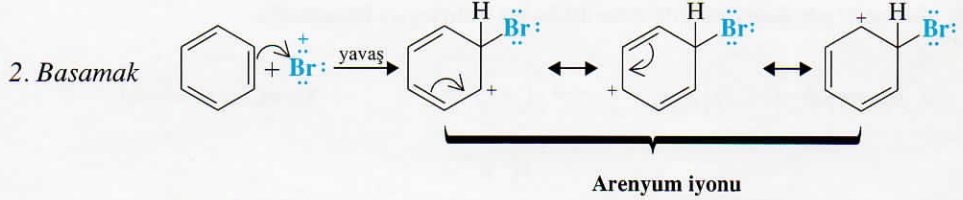
Aromatik bromlama için mekanizma aşağıdaki gibidir.

Tepkime için Bir Mekanizma

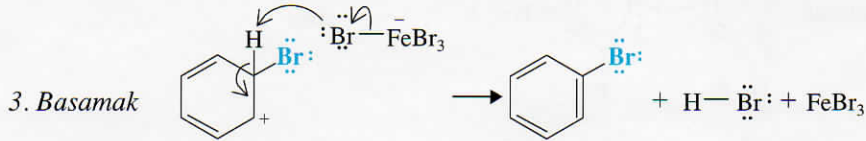
Aromatik Bromlama



Brom, FeBr_3 ile etkileşerek bir kompleks oluşturur. Bu kompleks de pozitif brom iyonu ve FeBr_4^- oluşturmak üzere ayrışır.



Pozitif brom iyonu bir arenyum iyonu oluşturmak üzere benzen halkasına atak yapar.



Bromobenzeni oluşturmak için arenyum iyonundan bir proton çıkarılır.



Bu arenyum iyonu için bir elektrostatik potansiyel haritası Şekil 15.2'de gösterilmiştir.



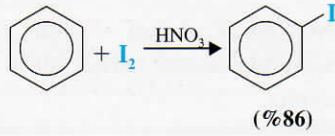
Tirosin biyosentezindeki elektrofilik iyotlama tepkimesinde bu bölümün açılış kısmında bahsedilmişti. Aynı konu Altbölüm 15.11F'den sonra "Kimyası..." adlı çerçeveli kısımda tartışılmıştır.

Lewis asidinin görevi, 1. basamakta görülebilir. Ferrik bromür, bir pozitif brom iyonu, Br^+ , (ve FeBr_4^-) oluşturmak üzere brom ile tepkimeye girer. 2. basamakta bu Br^+ iyonu, bir arenyum iyonu oluşturmak üzere benzen halkasına atak yapar. Son olarak 3. basamakta FeBr_4^- ile arenyum iyonundan bir proton uzaklaştırılır. Bu tepkime, tepkime ürünleri olarak bromobenzen ve hidrojen bromürün oluşumuyla sonuçlanır. Aynı zamanda bu basamakta FeBr_3 katalizörü tekrar geri kazanılır.

Benzenin, ferrik klorürlü ortamda klorlanma mekanizması, bromlanma için olan mekanizmaya benzer. Ferrik klorür aromatik klorlamada, aromatik bromlamada ferrik bromürün yaptığı ile aynı şekilde davranır. Pozitif halojen iyonunun oluşumuna ve aktarılmasına yardım eder.

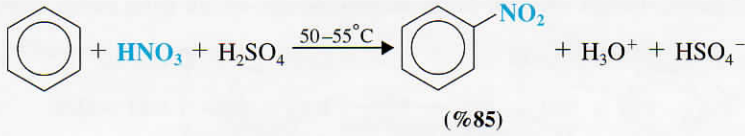
Flor, benzen ile çok hızlı tepkimeye girdiği için, aromatik florlama özel koşul ve özel tipte düzenek gerektirir. Hatta, tepkimeyi monoflorlamayla kısıtlamak zordur. Ancak, florobenzen Altbölüm 20.8D'de göreceğimiz dolaylı bir yöntemle sentezlenebilir.

Diğer taraftan iyot, aynı tepkimeyi verecek kadar etkin değildir. Etkili bir iyotlama için özel bir teknik kullanılmalı; tepkime nitrik asit gibi bir yükseltgen madde varlığında yapılmalıdır.



15.4 BENZENİN NİTROLANMASI

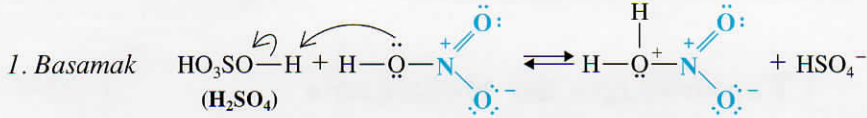
Benzen, sıcak derişik nitrik asitle yavaş bir şekilde etkileşerek nitrobenzen verir. Tepkime, derişik nitrik asit ve derişik sülfürik asit karışımı kullanılır ve ısıtılırsa çok daha hızlı yürür?



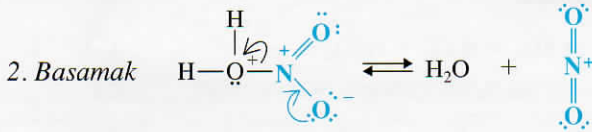
Derişik sülfürik asit, aşağıdaki mekanizmanın ilk iki basamağında gösterildiği gibi, elektrofilin (nitronyum iyonunun, NO_2^+) derişimini artırarak tepkimenin hızını artırır.

Tepkime için Bir Mekanizma

Benzenin Sülfolanması



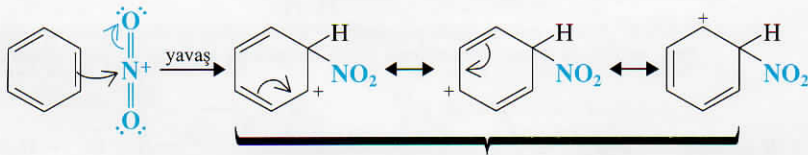
Bu basamakta nitrik asit, daha kuvvetli asit olan sülfürik asitten proton alır.



Nitronyum iyonu

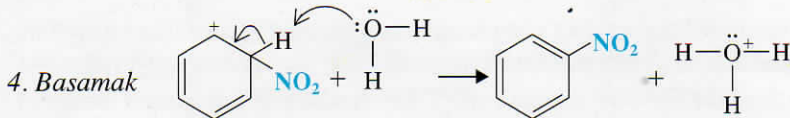
Şimdi, protonlanmış nitrik asit, nitronyum iyonu vermek üzere ayrışabilir.

3. Basamak



Arenyum iyonu

Nitronyum iyonu nitrolamada gerçek elektrofilidir; ve rezonans kararlı arenyum iyonu vermek üzere benzen ile tepkimeye girer.

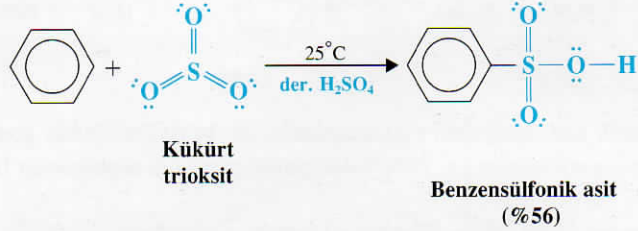


Arenyum iyonu bir Lewis bazına proton verir ve nitrobenzen oluşur.

Problem 15.2 ➤ H_2SO_4 'ün pK_a değeri -9 , HNO_3 'ün pK_a değeri $-1,4$ 'tür. Nitrolamanın neden derişik nitrik ve sülfürik asit karışımında, sadece derişik nitrik asitle yapılana göre daha hızlı gerçekleştiğini açıklayınız.

15.5 BENZENİN SÜLFOLANMASI

Benzen dumanlı sülfürik asitle oda sıcaklığında benzensülfonik asit vermek üzere tepkimeye girer. Dumanlı sülfürik asit, ilave edilmiş kükürt trioksit (SO_3) içeren sülfürik asittir. Sülfolama, derişik sülfürik asitle de gerçekleşir, ancak daha yavaş olur.



İki tepkimede de elektrofil kükürt trioksittir. Derişik sülfürik asitte, kükürt trioksit, H_2SO_4 'ün hem asit hem baz olarak davrandığı bir denge tepkimesiyle oluşur (aşağıdaki mekanizmanın 1. basamağına bakınız).

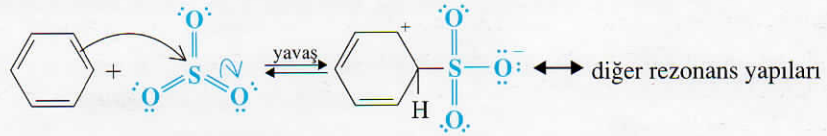
Tepkime için Bir Mekanizma

Benzenin Sülfolanması

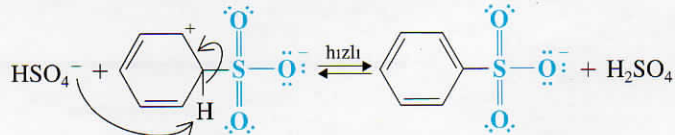


Bu denge, derişik H_2SO_4 içerisinde SO_3 oluşturur.

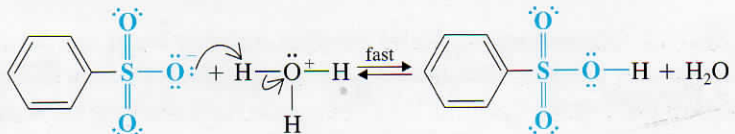
2. Basamak



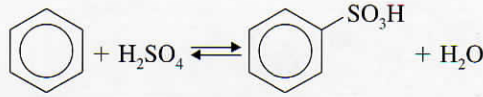
3. Basamak



4. Basamak



Kükürt trioksitin sülfürik asitten oluşumunu içeren 1. basamak dahil bütün basamaklar denge tepkimeleridir. Dolayısıyla toplam tepkime de bir denge tepkimesidir. Derişik sülfürik asit içerisinde toplam denge 1–4 basamaklarının toplamıdır.



Dumanlı sülfürik asitte çözünmüş kükürt trioksit doğrudan tepkimeye girdiğinden, 1.basamak önemli değildir.

Bütün basamaklar dengede olduğundan, denge konumu uyguladığımız koşullardan etkilenebilir. Benzeni sülfolamak istediğimiz zaman derişik sülfürik asit—veya daha iyisi dumanlı sülfürik asit—kullanırız. Bu koşullarda denge sağa kayar ve benzen sülfonik asidi iyi bir verimle elde ederiz.

Diğer taraftan, bir benzen halkasından sülfonik asit grubunu çıkarmak isteyebiliriz. Bunu yapmak için, seyreltik sülfürik asit kullanırız ve karışımından genellikle buhar geçiririz. Bu koşullarda—yüksek su derişimi ile—denge sola kayar ve desülfolama olur. Aromatik bileşiğin uçucu özellikte olması durumunda, bu bileşiklerin buharla damıtılabilmesi nedeniyle denge daha da sola kayar.

Daha ileride, sülfolama ve desülfolama tepkimelerinin sentetik çalışmalarda sık kullanıldığını göreceğiz. Örneğin, bazen tepkimenin seyrini etkilemek için sülfonik asit grubunu benzen halkasına bağlarız. Sonra da desülfolama ile sülfonik asit grubunu çıkarabiliriz.

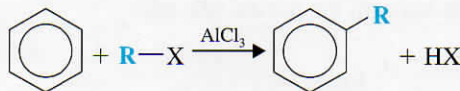


Sülfolama-desülfolama elektrofilik aromatik yer değiştirmeyi içeren sentezlerde yararlı bir araçtır.

15.6 FRIEDEL-CRAFTS ALKİLLEMESİ

1877 yılında Fransız kimyası Charles Friedel ve Amerikalı çalışma arkadaşı James M. Crafts alkil benzenlerin (ArR) ve açıl benzenlerin (ArCOR) hazırlanması için yeni yöntemler buldular. Bu tepkimeler Friedel–Crafts alkilleme ve açilleme tepkimeleri olarak bilinir. Burada Friedel–Crafts alkillemesi tartışılacak, Friedel–Crafts açillemesi ise Alt bölüm 15.7’de ele alınacaktır.

Bir Friedel–Crafts alkillemesi için genel eşitlik aşağıdaki gibidir.



Tepkime için mekanizma (R–X olarak izopropil klorür alındığında, aşağıdaki basamaklarla gösterilmiştir) karbokasyon oluşumuyla (1. basamak) başlar. Daha sonra, karbokasyon bir elektrofili olarak davranır (2. basamak) ve bir arenyum iyonu oluşturmak üzere benzene atak yapar. Arenyum iyonu (3. basamak) daha sonra izopropil benzeni vermek üzere bir proton kaybeder.



Charles Friedel

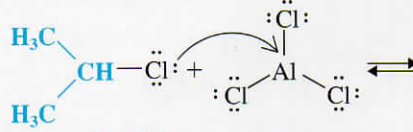


James Mason Crafts

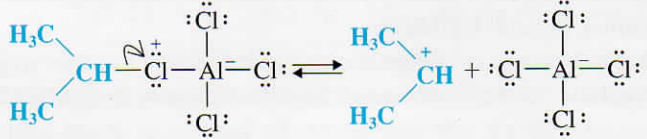
Tepkime için Bir Mekanizma

Friedel-Crafts Alkillemesi

1. Basamak

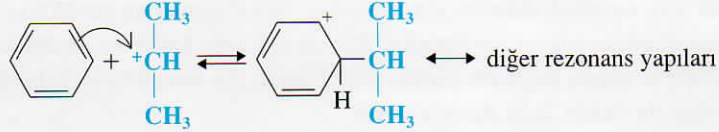


Bu bir Lewis asit-baz tepkimesidir (Alt bölüm 3.2B'ye bakınız).



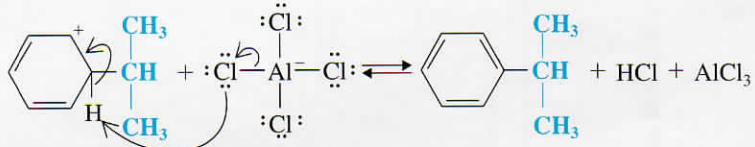
Bu kompleks, bir karbokasyon ve AlCl_4^- vermek üzere ayrışır.

2. Basamak



Elektrofil olarak davranan karbokasyon, bir arenyum iyonu oluşturmak üzere benzenle tepkimeye girer.

3. Basamak



İzopropilbenzen oluşturmak için arenyum iyonundan bir proton çıkarılır. Bu basamak AlCl_3 'ü yeniden oluşturur ve HCl açığa çıkar.

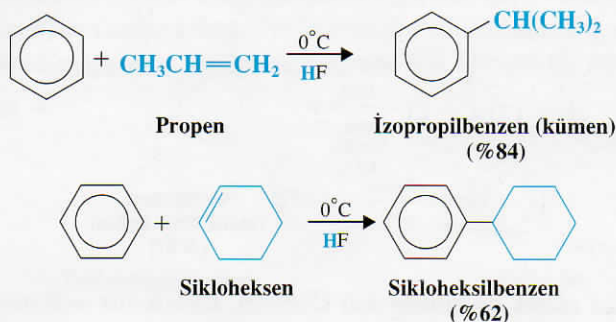
$\text{R}-\text{X}$, bir birincil halojenür olduğunda, muhtemelen basit bir karbokasyon oluşmaz. Bunun yerine, alüminyum klorür, alkil halojenür ile bir kompleks oluşturur ve bu kompleks elektrofil olarak davranır. Bu komplekste karbon-halojen bağı kırılmaya hazırdır ve karbon atomu da belirgin bir pozitif yük taşır.



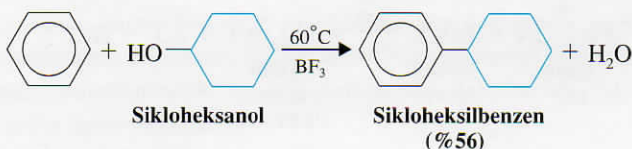
Hatta bu kompleks, basit bir karbokasyon olmamasına karşın basit bir karbokasyon gibi davranır ve aromatik halkaya bir pozitif alkil grubu aktarır. Alt kısım 15.8'de göreceğimiz gibi, bu kompleksler bir karbokasyona öyle benzer ki onlar gibi tipik karbokasyon çevrilmelerine de uğrarlar.

Friedel-Crafts alkillemeleri, alkil halojenür ve alüminyum klorür kullanımı ile kısıtlı değildir. Karbokasyon (veya karbokasyon benzeri bileşikler) oluşturan diğer pek çok

reaktif çiftleri de kullanılabilir. Örneğin bir alken ve bir asit karışımının kullanılması da mümkündür.



Bir alkol ve bir asit karışımı da kullanılabilir.



Friedel–Crafts tepkimesinin bazı önemli kısıtlamaları vardır. Bunlar Kısım 15.8’de tartışılmıştır.

Sıvı HF içerisindeki benzen ve propenden (yukarıda gösterilen) izopropil benzen oluşumunu gösteren tepkime için mantığa uygun tüm basamakları içeren bir mekanizma yazınız. Mekanizmanız ürünün niçin propilbenzen olmayıp izopropilbenzen olduğunu açıklamalıdır.

Problem 15.3

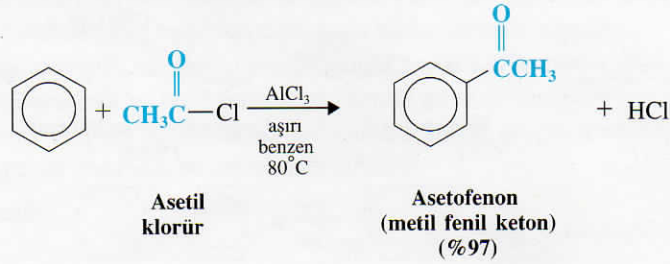
15.7 FRIEDEL-CRAFTS AÇILMESİ

$\text{RC}(=\text{O})-$ grubuna **açıl grubu** denir ve açıl grubunun bir bileşiğe bağlanması **açılleme** tepkimesi olarak bilinir. İki uygun açıl grubu, asetil ve benzoil grubudur. (Benzoil grubu, benzil grubu $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ile karıştırılmamalıdır, Altbölüm 14.2’ye bakınız).

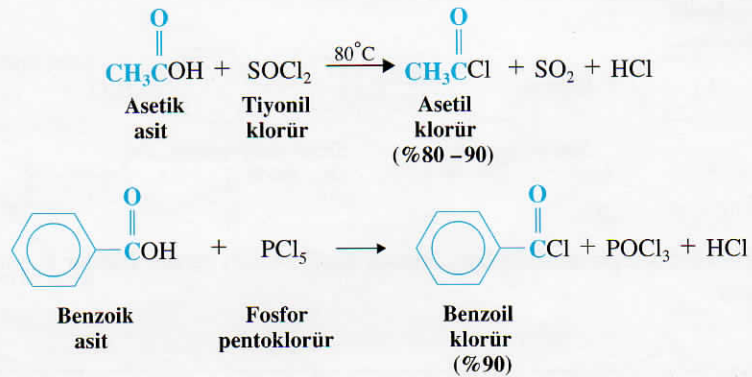


Friedel–Crafts açılleme tepkimesi, aromatik bir halkaya bir açıl grubunun bağlanmasının etkili bir yoludur. Tepkime genellikle aromatik bileşiğin bir açıl halojenür ile etkileştirilmesiyle yapılır. Aromatik bileşiğin etkinliği yüksek olmadıkça, tepkime en

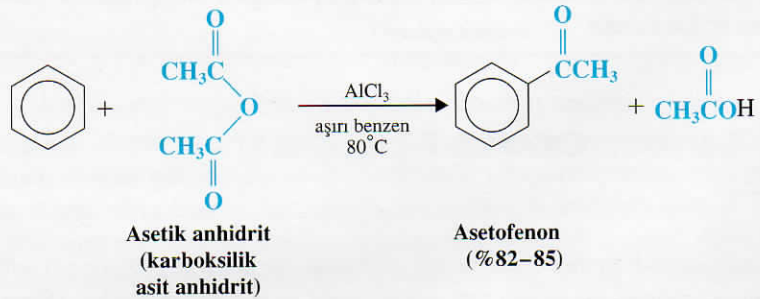
azından bir eşdeğer Lewis asidi (AlCl_3 gibi) ilavesini gerektirir. Tepkime ürünü bir aril ketondur.



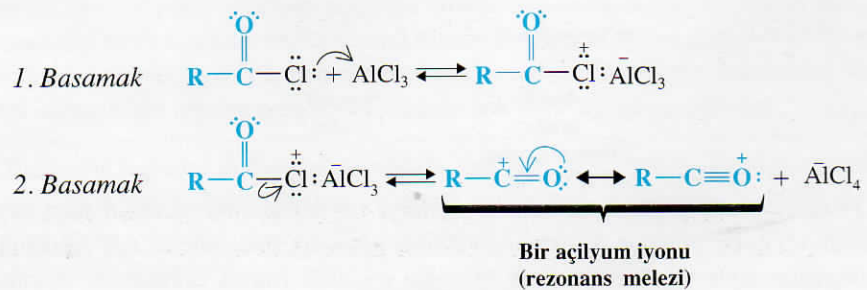
Asit klorürler olarak da bilinen açıl klorürler, karboksilik asitlerin tiyonil klorür (SOCl_2) veya fosfor pentaklorür (PCl_5) ile etkileştirilmesi ile kolaylıkla sentezlenirler.



Friedel-Crafts açıllemeleri, karboksilik asit anhidritleri kullanılarak da yapılabilir.



Pek çok Friedel-Crafts açıllemesinde elektrofİL, **açilyum iyonu**dur ve açıl halojenürden aşağıdaki verilen mekanizmayla oluşur.



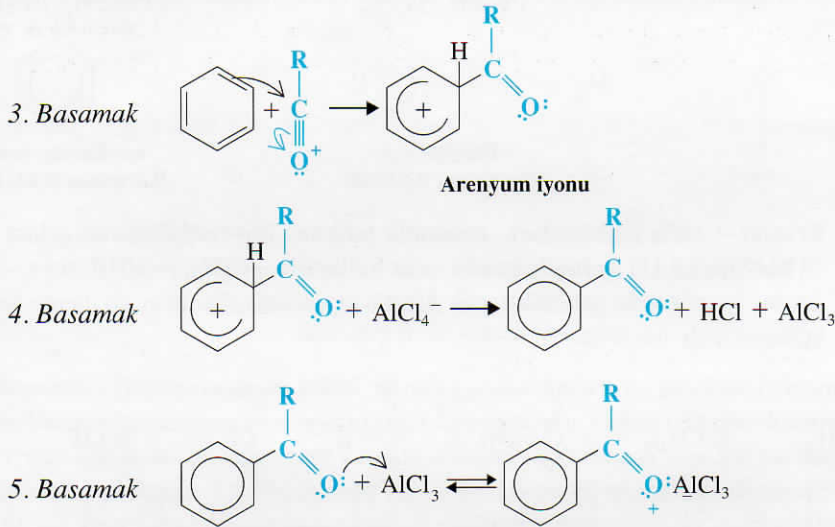
AlCl_3 varlığında, Asetik anhidritten, açilyum iyonunun nasıl oluştuğunu gösteriniz.

Problem 15.4

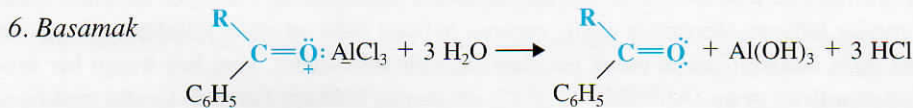
Benzenin Friedel–Crafts açılmesinde diğer basamaklar aşağıdaki gibidir:

Tepkime için Bir Mekanizma

Benzenin Sülfolanması



Son basamakta, alüminyum klorür (bir Lewis asidi) keton (bir Lewis bazı) ile bir kompleks oluşturur. Tepkime tamamlandıktan sonra, kompleksin su ile etkileştirilmesi ketonu verir.



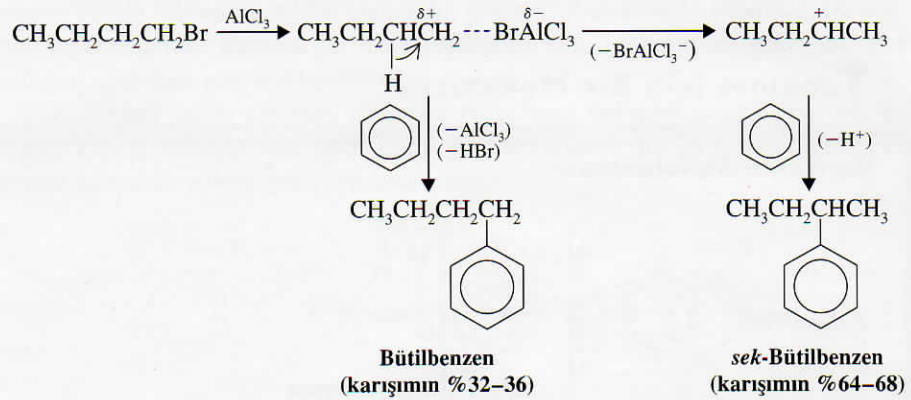
Friedel–Crafts tepkimesinin bazı önemli sentetik uygulamaları Altbölüm 15'9 da belirtilmiştir.

15.8 FRIEDEL-CRAFTS TEPKİMELERİNİN KISITLAMALARI

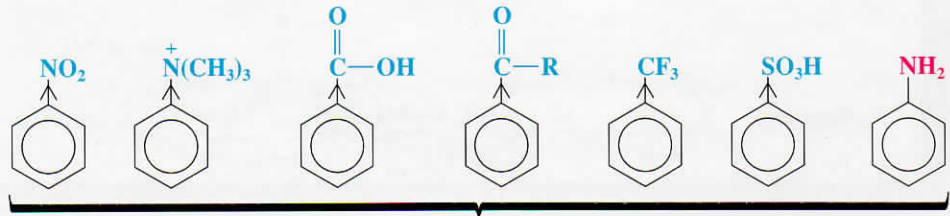
Friedel–Crafts tepkimelerinin kullanımında çeşitli kısıtlamalar vardır.

1. Bir alkil halojenür, bir alken veya bir alkolden bir karbokasyon oluştuğu zaman, bu karbokasyon daha kararlı karbokasyona dönüşebilir. Tepkimeden elde edilen ana ürün genellikle daha kararlı karbokasyondan elde edilen üründür.

Örneğin, benzen bütil bromür ile alkillendiğinde, oluşan bütil katyonları bir hidrür kayması ile 1° karbokatyondan (aşağıdaki tepkimelere bakınız) daha kararlı olan 2° karbokatyona çevrilir. Sonra, benzen, bütil benzen ve *sek*-bütilbenzeni oluşturmak üzere her iki karbokatyonla da tepkimeye girer:

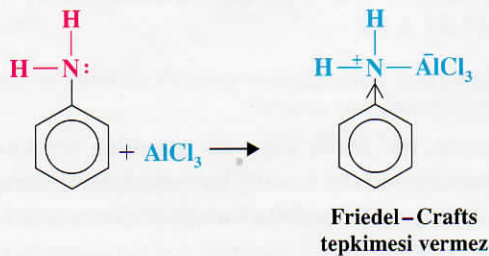


2. **Friedel–Crafts tepkimeleri, aromatik halkada kuvvetli elektron çekici grup (Alt bölüm 15.11) bulunduğunda veya halka bir —NH₂, —NHR veya —NR₂ grubu içerdiğinde genellikle çok düşük verimlidir.** Bu hem alkilleme hem de açillemelerde böyledir.

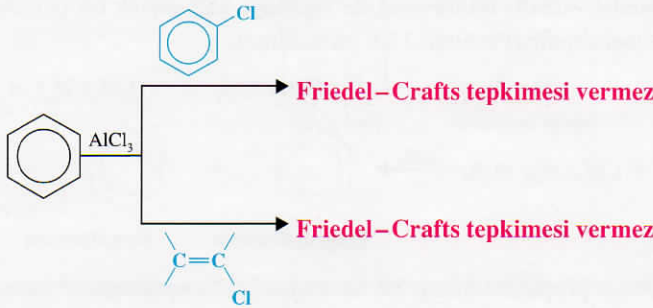


Bu bileşiklerin Friedel–Crafts tepkimeleri genellikle düşük verimlidir.

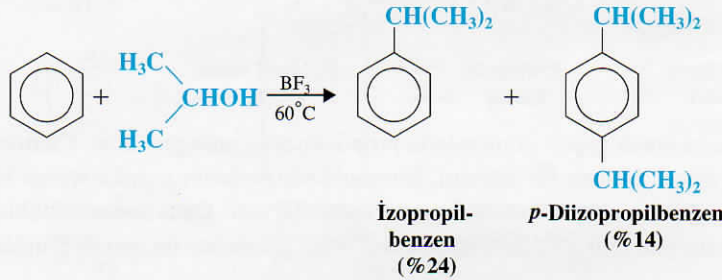
Alt bölüm 15.10'da, aromatik halkadaki grupların halkanın elektrofilik aromatik yer değiştirmesinde tepkime hızına büyük etkilerinin olacağını öğreneceğiz. Elektron-çekici gruplar halkayı elektronca eksik yaparak halkayı daha az etkin kılarlar. Halojenden daha fazla elektron-çekici (veya pasifleştirici) bir süstitüent, yani **her hangi bir meta-yönlendirici grup** (Alt bölüm 15.11C), **aromatik halkayı Friedel–Crafts tepkimesini veremeyecek kadar elektronca eksik yapar.** Amino grupları —NH₂, —NHR ve —NR₂, Friedel–Crafts tepkimelerini katalizlemede kullanılan Lewis asitleri ile etkileşerek kuvvetli elektron-çekici gruba dönüşürler. Aşağıda, buna bir örnek verilmiştir.



3. Aril ve vinilik halojenürler kolay karbokasyon oluşturmamışlarından halojenür bileşeni olarak kullanılamazlar (Altbölüm 6.15A'ya bakınız).



4. Sıklıkla poliaçılleme olur. Alkil grupları elektron verici gruplardır ve bir tanesi halkaya bağlanır bağlanmaz halkayı yeni bir yer değiştirmeye karşı etkin hale getirirler (Altbölüm 15.10'a bakınız).



Ancak, Friedel-Crafts açıllemelerinde poliaçılleme sorunu yoktur. Açıl grubunun (RCO—) kendisi elektron-çekici gruptur ve tepkimenin son basamağında AlCl_3 ile bir kompleks oluşturur (Altbölüm 15.7) ve bu durum daha fazla elektron çekilmesine neden olur. Bu da daha ileri bir yer değiştirmeyi engeller ve monoaçıllemeyi kolaylaştırır.

Benzen, alüminyum klorürlü ortamda neopentil klorür ile tepkimeye girdiğinde ana ürün neopentilbenzen değil, 2-metil-2-fenilbütandır. Bu sonucu açıklayınız. ◀ Problem 15.5

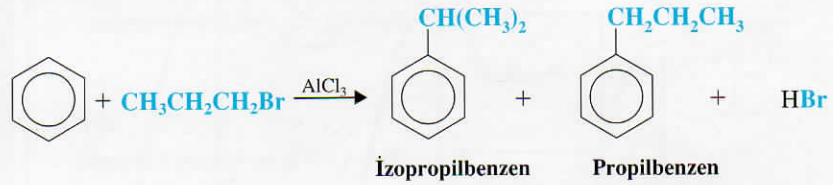
Benzen bor triflorürlü ortamda propil alkolle tepkimeye girdiğinde ürün olarak propilbenzen ve izopropilbenzen elde edilmiştir. Bu sonucu gösteren bir mekanizma yazınız. ◀ Problem 15.6

15.9 FRIEDEL-CRAFTS AÇILLEMELERİNİN SENTETİK UYGULAMALARI: CLEMMENSEN İNDİRGEMESİ

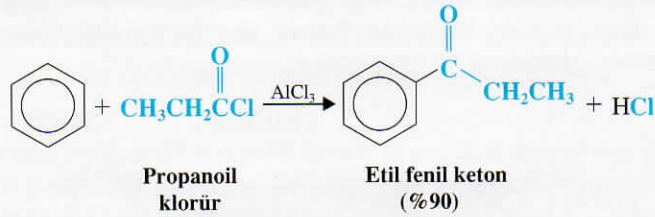
Friedel-Crafts açıllemelerinde karbon zincirinde çevrilme olmaz. Açilyum iyonu rezonans kararlı olduğundan, diğer pek çok karbokasyondan daha kararlıdır. Bu yüzden çevrilme için itici bir kuvvet yoktur. Çevrilme olmadığı için Friedel-Crafts açıllemesini izleyen karbonil grubunun CH_2 'ye indirgenmesi, dallanmamış alkilbenzenlerin sentezi

için Friedel–Crafts alkillmelerinden daha iyi bir yöntemdir.

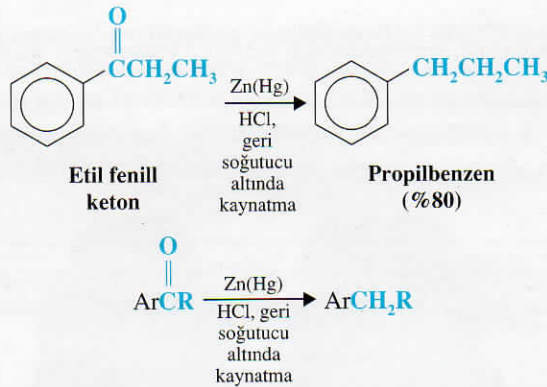
Örnek olarak, propilbenzenin senteziyle ilgili problemi (Problem 15.6) ele alalım. Bu sentezi Friedel–Crafts alkillmesi ile yapmaya kalkışırsak bir çevrilme olur ve ana ürün izopropilbenzendir (Problem 15.6'ya bakınız).



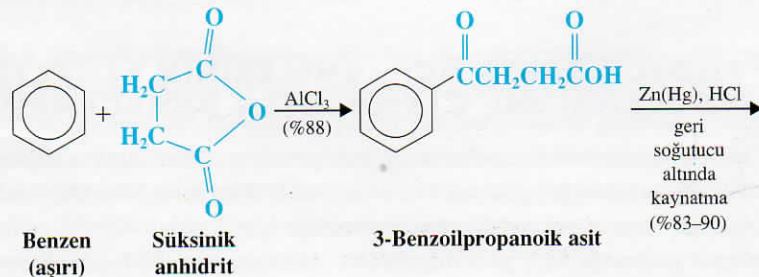
Tersine, benzenin propanoil klorür ile Friedel–Crafts açillenmesi, karbon zinciri çevrilmeye uğramadan, mükemmel bir verimle bir keton verir

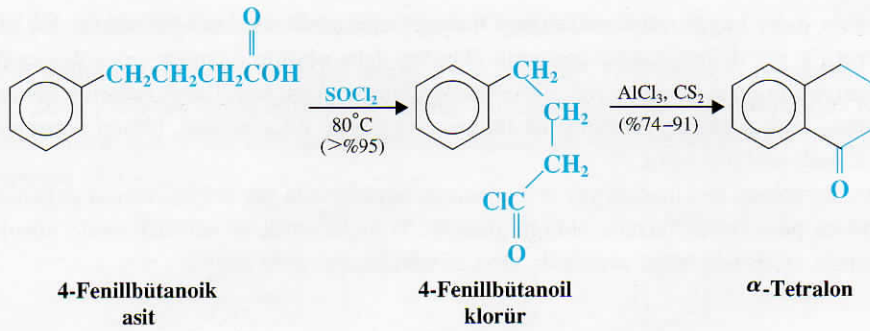


Bu keton daha sonra çeşitli yöntemlerle propilbenzene indirgenebilir. **Clemmensen indirgemesi** olarak bilinen bir yöntem, ketonun amalgamlanmış çinko içeren hidroklorik asitte geri soğutucu altında kaynatılmasını içerir. [Uyarı: Daha sonra (Altbölüm 20.5B) tartışacağımız gibi çinko ve hidroklorik asit nitro gruplarını da amino gruplarına indirger.]



Halkalı anhidritler kullanıldığında Friedel–Crafts açillenmesiyle bir aromatik bileşiğe yeni bir halka ilave edilebilir. Bununla ilgili bir örnek aşağıda gösterilmiştir. Clemmensen indirgeme basamağında yalnızca ketonun indirgendiğine dikkat ediniz. Karboksilik asit etkilenmez.





Benzen ve uygun açıl klorür veya asit anhidritten başlayarak aşağıdakilerin her birinin sentezini özetleyiniz.

- (a) Bütilbenzen
- (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- (c) Benzofenan ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$)
- (d) 9.10-Dihidroantrosen



Problem 15.7

15.10 ETKİNLİK VE YÖNLENDİRME ÜZERİNE SÜBSTİTÜENT ETKİLERİ

Sübstitüe benzenler elektrofilik atığa uğradığında halkada bulunan gruplar tepkimenin hızı ve atak bölgesini etkilerler. Bu yüzden sübstitüentlerin, elektrofilik aromatik yer değıştirme tepkimelerinde hem **etkinliğı** hem de **yönlennmeyi** etkilediğini söyleriz.

Sübstitüent gruplar, halkanın etkinliğı üzerindeki etkilerine göre iki sınıfa ayrılır. Halkayı benzenden çok daha etkin yapan sübstitüentlere **etkinleştiren gruplar**, halkayı benzenden daha az etkin yapan sübstitüentlere ise **etkinlik azaltıcı gruplar** denir.

Sübstitüent grupları ayrıca gelen elektrofilin atak yönüne etkilerine göre de iki sınıfa ayrılabiliriz. Bir sınıftaki sübstitüentler, elektrofilik yer değıştirmeyi başlıca, kendilerine göre **orto** ve **para** konumlarına yönlendirme eğilimindedirler. Bu grupları, gelen grupları orto ve para konumlarına yönlendirme eğilimlerinden dolayı **orto – para yönlendiriciler** olarak isimlendiririz. İkinci sınıftaki sübstitüentler gelen elektrofil **meta** konumuna yönlendirme eğilimindedir. Bu grupları da **meta yönlendiriciler** olarak adlandırırız.

Bu terimlerle neyi ifade etmek istediğimizi çeşitli örnekler açık olarak gösterecektir.

15.10A Etkinleştirici Gruplar: Orto – Para Yönlendiriciler

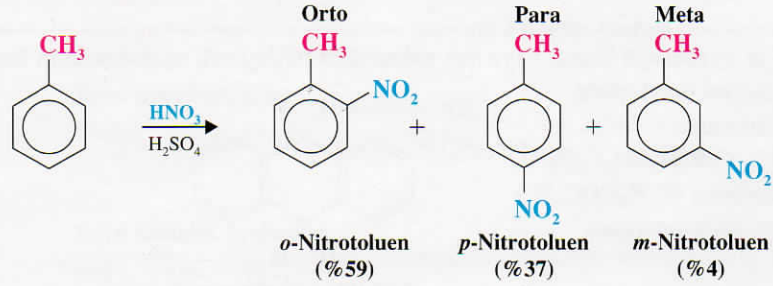
Metil grubu **etkinleştirici**, ve **orto – para yönlendici** bir gruptur: Toluen bütün elektrofilik yer değıştirmelerde benzenden belirgin bir şekilde daha hızla tepkimeye girer.



Elektrofilik yer değıştirmeye karşı benzenden daha etkindir.

Toluenin daha büyük olan etkinliğini birkaç yolla gözleriz. Örneğin toluen ile olan elektrofilik yer değiştirmede, benzenle olandan daha olumlu koşullar—düşük sıcaklık ve elektrofiliğin daha düşük derişimleri—kullanılabilir. Aynı koşullarda toluenin benzenle daha hızlı tepkime verdiğini de buluruz. Örneğin, nitrolamada, toluen benzenden 25 kat hızlı tepkime verir.

Ayrıca toluen elektrofilik yer değiştirmeye uğradığında yer değiştirmenin çoğunlukla orto ve para konumlarında olduğu görülür. Tolueni nitrik ve sülfürik asitle nitroladığımızda aşağıdaki bağıl oranlarda mononitrotoluenler elde ederiz.



Tepkimeden elde edilen mononitrotoluenlerden %96'sı (%59 + %37) orto ve para konumunda nitro grubu içerir. Yalnızca %4'ünde nitro meta konumundadır.

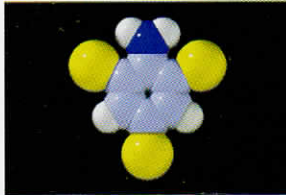
Problem 15.8

➤ Metil grubunun gelen elektrofile hiç bir etkisinin olmadığını varsaydığınızda yukarıda verilen bileşiklerin oluşma yüzdeleri nasıl olurdu? Açıklayınız.

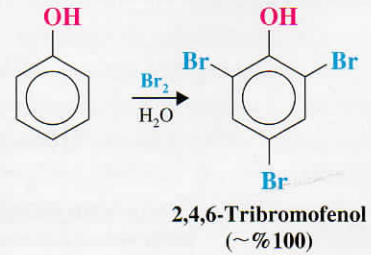
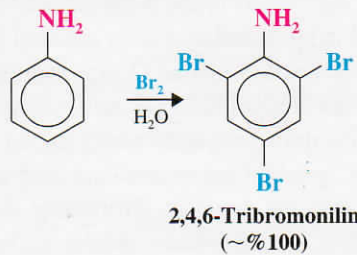
Toluenin orto ve para konumlarında baskın yer değiştirmesi nitrolama tepkimeleri ile kısıtlı değildir. Aynı davranış halojenleme, sülfolama ve başka tepkimelerde de gözlenir.

Bütün alkil grupları etkinleştirici gruplardır ve orto–para yönlendiricilerdir. Metoksi grubu (CH_3O —) ve asetamido grubu (CH_3CONH —) kuvvetli etkinleştiren ve orto–para yönlendiren gruplardır.

Hidroksil ve amino grubu çok güçlü etkinleştiren ve orto–para yönlendiren gruplardır. Fenol ve anilin, sulu ortamda bromla (katalizöre gerek yoktur) çok hızlı tepkimeye girerek her iki orto konumunda ve para konumunda yer değiştirmeye uğramış ürünler verirler. Bu tribromo ürünleri hemen hemen kantitatif verimle oluşur.

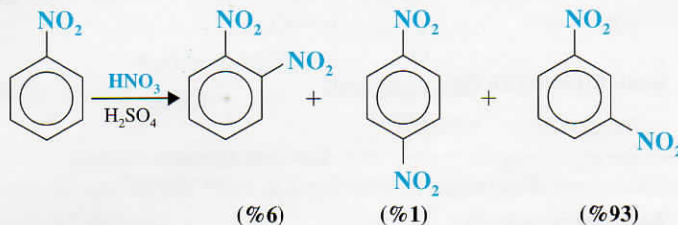


2,4,6-Tribromoanilin



15.10B Etkinlik Azaltıcı Gruplar: Meta Yönlendiriciler

Nitro grubu çok kuvvetli **etkinlik azaltıcı bir gruptur**. Nitrobenzen, benzenden 10^{-4} defa daha yavaş bir hızla nitrolamaya uğrar. Nitro grubu meta yönlendiricidir. Nitrobenzen nitrik asit ve sülfürik asit ile nitrolandığında yer değiştirmenin %93'ü meta konumunda olur.



Karboksil grubu ($-\text{CO}_2\text{H}$), sülfö grubu ($-\text{SO}_3\text{H}$) ve triflorometil grubu ($-\text{CF}_3$) da etkinlik azaltıcı ve meta-yönlendirici gruplardır.

15.10C Halojen Sübstitüentler: Etkinlik Azaltıcı Orto-Para Yönlendiriciler

Kloro ve bromo grupları zayıf etkinlik azaltıcı gruplardır. Klorobenzen ve bromobenzen, nitrolamaya, benzenin nitrolama hızından, sırasıyla, 33 ve 30 kat daha yavaş uğrar. Ancak kloro ve bromo grupları orto-para yönlendiricidir. Klorobenzen klorlandığı, bromlandığı, nitrolandığı ve sülfolandığı zaman elde edilen monosübstitüe ürünlerin bağıl yüzdeleri çizelge 15.1'de verilmiştir.

Bromobenzenin elektrofilik yer değiştirme tepkimelerinden de benzer sonuçlar elde edilir.

Çizelge 15.1 Klorobenzede Elektrofilik Yer Değiştirme

Tepkime	Orto Ürün (%)	Para Ürün (%)	Toplam Orto ve Para (%)	Meta Ürün
Klorlama	39	55	94	6
Bromlama	11	87	98	2
Nitrolama	30	70	100	
Sülfolama		100	100	

15.10D Sübstitüentlerin Sınıflandırılması

Bu altbölümde gösterdiğimiz çalışmalara benzer çalışmalar pek çok sayıda sübstitüe benzerlerle de yapılmıştır. Bu sübstitüentlerin etkinlik ve yönlendirme üzerine etkileri Çizelge 15.2'de verilmiştir.

Aşağıdaki tepkimelerdeki ana ürünleri Çizelge 15.2'den yararlanarak yazınız.

- Toluen sülfolanıyor.
- Benzoik asit nitrolanıyor.
- Nitrobenzen bromlanıyor.
- Fenol Friedel-Crafts tepkimesiyle açilliyor.

Eğer ana ürünler orto ve para izomerlerinin bir karışımı oluyorsa onu da belirtiniz.

Problem 15.9

Çizelge 15.2 Elektrofilik Aromatik Yer Değiştirme Üzerine Sübstitüent Etkileri

Orto-Para Yönlendiriciler	Meta Yönlendiriciler
Kuvvetli Etkinleştiriciler $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$, $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $-\ddot{\text{O}}\text{H}$, $-\ddot{\text{O}}^-$	İlmlı Etkinlik Azaltıcılar $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}$ $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$
İlmlı Etkinleştiriciler $-\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3$, $-\ddot{\text{N}}\text{HCOR}$ $-\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$, $-\ddot{\text{O}}\text{R}$	Kuvvetli Etkinlik Azaltıcı $-\text{NO}_2$ $-\text{NR}_3^+$ $-\text{CF}_3$, $-\text{CCl}_3$
Zayıf Etkinleştiriciler $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{R}$ $-\text{C}_6\text{H}_5$	
Zayıf Etkinlik Azaltıcılar $-\ddot{\text{F}}:$, $-\ddot{\text{Cl}}:$, $-\ddot{\text{Br}}:$, $-\ddot{\text{I}}:$	

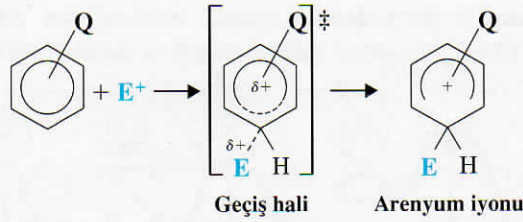
15.11 ELEKTROFİLİK AROMATİK YER DEĞİŞTİRMEDE SÜBSTİTÜENT ETKİLERİ TEORİSİ

15.11A Etkinlik: Elektron Çekici ve Elektron Verici Grupların Etkisi

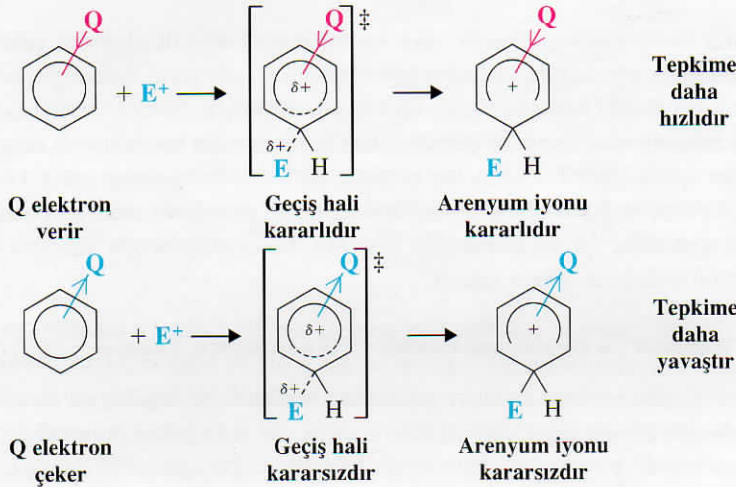
Elektrofilik aromatik yer değiştirmeye karşı belirli grupların benzen halkasını *etkinleştirdiklerini*, oysa diğer grupların *etkinlik azalttıklarını* henüz öğrendik. Bir grubun halkayı etkinleştirdiğini söylediğimiz zaman, şüphesiz grubun tepkimenin bağıl hızına etkisini kastederiz. Etkinleştirici bir gruba sahip aromatik bir bileşiğin elektrofilik yer değiştirmelerde benzenden daha hızlı tepkime verdiğini söyleriz. Bir grubun halkanın etkinliğini azalttığını söylediğimiz zaman ise etkinlik azaltıcı bir gruba sahip aromatik bir bileşiğin benzenden daha yavaş tepkimeye girdiğini belirtiriz.

Ayrıca, hız belirleyici basamakların geçiş halini inceleyerek bağıl tepkime hızları hakkında birşeyler söyleyebileceğimizi öğrendik. Geçiş halinin enerjisini reaktantlarınkine göre artıran herhangi bir etkenin tepkimenin bağıl hızını azaltacağını da biliyoruz. Bu sonuç, bu etkenin, tepkimenin aktifleşme serbest enerjisini artırmasından kaynaklanır. Aynı yolla, geçiş halinin enerjisini reaktantlarınkine göre azaltan herhangi bir etken aktifleşme serbest enerjisini ve tepkimenin bağıl hızını artırır.

Sübstitüe benzenlerin elektrofilik yer değiştirmelerinde hız belirleyici basamak arenyum iyonunu oluşturan basamaktır. Halkadaki herhangi bir sübstitüenti, hidrojen dahil, göstermek için Q harfini kullanırsak sübstitüe bir benzen için genelleştirilmiş bir formül yazabiliriz. (Q hidrojenese bileşik benzenin kendisidir.) Arenyum iyonu için de yapıyı burada gösterildiği gibi yazabiliriz. Bu formülle Q'nun elektrofile, E, göre orto-meta veya para konumlarından herhangi birinde olduğunu söyleriz. Bu formüllemeyi kullanarak, elektrofilik aromatik yer değiştirme için hız belirleyici basamağı aşağıdaki, gibi genel bir şekilde yazabiliriz.



Çok fazla sayıda tepkime için bu basamağı incelediğimizde tepkimelerin bağılı hızlarının **Q'nun elektron çekmesine** veya **elektron vermesine** bağılı olduğunu anlarız. **Q**, elektron verici bir grupsa (hidrojene göre), tepkime benzenin verdiği tepkimeden daha hızlıdır. **Q**, elektron çekici bir grupsa, tepkime benzeninkinden daha yavaştır.



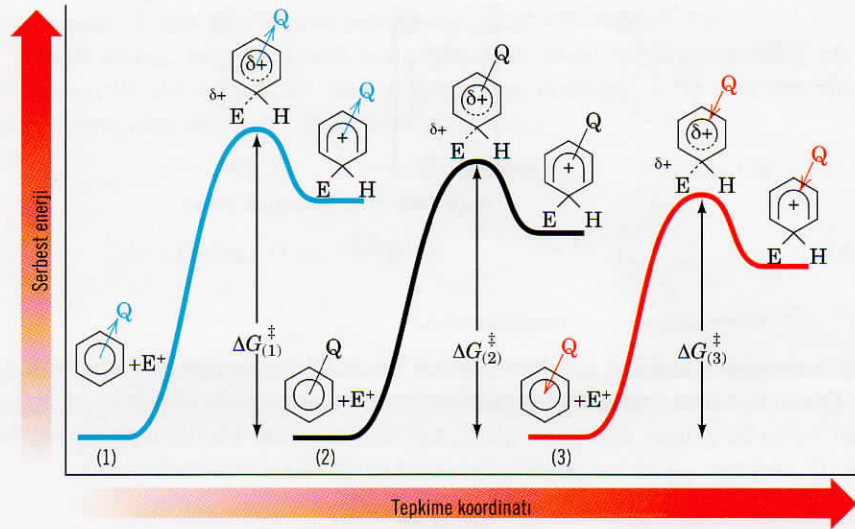
Sonuç olarak, süstitüentin (**Q**), reaktantlarınkine göre geçiş halinin kararlılığına daha çok etki ettiğı açığa çıkar. Elektron verici gruplar geçiş halini daha kararlı kılarken elektron çekici gruplar daha az kararlı yapar. Geçiş hali arenyum iyonuna benzediğinden ve delokalize olmuş bir *karbokatyon* olduğundan bu açıklama mantığa uygundur.

Bu etki Hammond–Leffler varsayımının başka bir uygulamasını gösterir (Altbölüm 6.14A). Arenyum iyonu yüksek enerjili bir ara üründür ve arenyum iyonunu oluşturan basamak *oldukça endotermik bir basamaktır*. Bu yüzden Hammond–Leffler varsayımına göre, arenyum iyonu ve onu oluşturan geçiş hali arasında kuvvetli bir benzerlik olmalıdır.

Arenyum iyonu pozitif yüklü olduğundan elektron verici bir grup; arenyum iyonunu ve arenyum iyonuna ulaştıran geçiş halini, geçiş hali delokalize karbokatyon olduğu için, kararlı kılar. Aynı tartışmayı elektron çeken grupların etkisi için de yapabiliriz. Elektron çeken bir grup arenyum iyonunu *daha az kararlı* yapmalı ve arenyum iyonuna yol açan geçiş halini *daha az kararlı* kılmalıdır.

Şekil 15.4, süstitüentlerin elektron çekme ve verme yeteneklerinin, elektrofilik aromatik yer değıştirme tepkimelerinin bağılı serbest aktifleşme enerjilerine nasıl etki ettiğini göstermektedir.

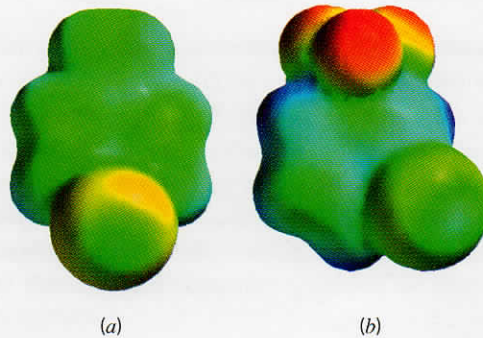
Şekil 15.4 Üç tür aromatik elektrofilik yer değiştirmede arenyum iyonu için bağl enerji kesitleri (1)'de Q, elektron çekici bir gruptur. (2)'de Q=H'dir. (3)'de Q elektron verici bir gruptur. $\Delta G_{(1)}^\ddagger > \Delta G_{(2)}^\ddagger > \Delta G_{(3)}^\ddagger$.



Elektron verici metil grubunun yükü kararlı kılıcı etkisi ile elektron çekici triflorometil grubunun kararsız kılıcı etkisini karşılaştıran iki arenyum iyonu için hesaplanmış elektrotatik potansiyel haritaları Şekil 15.5'te gösterilmiştir. Soldaki arenyum iyonu (Şekil 15.5a) bromun metilbenzene (toluen) para konumundan katılmasıyla oluşur. Sağdaki arenyum iyonu (Şekil 15.5b) ise bromun triflorometilbenzene meta konumundan katılmasıyla oluşur. Şekil 15.5a'da halka üzerindeki atomların daha az pozitif olduğunu ve halkanın daha kararlı kıldığını gösteren, halka atomlarıyla birleşen rengin çok daha az mavi olduğuna dikkat ediniz.

15.11B İndüktif ve Rezonans Etkiler: Yönlendirme Teorisi

Grupların elektron-çekme ve elektron-verme özelliklerini *indüktif ve rezonans etkiler olmak üzere* iki etkene dayanarak açıklayabiliriz. Bu iki etkenin aromatik yer değiştirme tepkimelerinde yönelmeyi belirlediğini de göreceğiz.



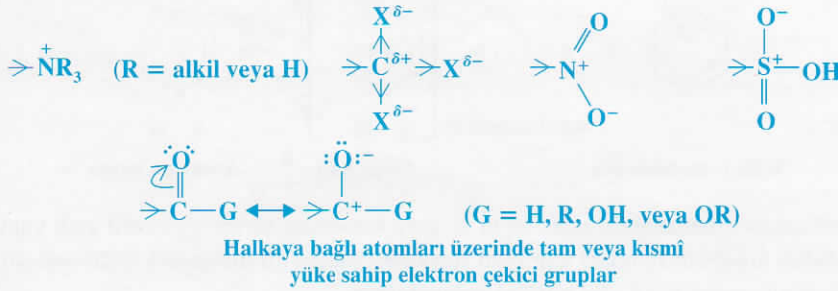
Şekil 15.5 Bromun (a) metilbenzene (toluen) ve (b) triflorometilbenzene elektrofilik katılmasındaki arenyum iyonları için hesaplanmış elektrotatik potansiyel haritaları. Triflorometilbenzenin (b) arenyum iyonundaki pozitif yük triflorometil grubunun elektron çekici etkisi ile artarken metilbenzenin halkasının (a) arenyum iyonundaki pozitif yük, metil grubunun elektron verme yeteneğiyle dağılır. (Bu iki yapı için olan elektrotatik potansiyel haritalarında, doğrudan karşılaştırılabilirlikleri için potansiyele göre aynı renk ölçeği kullanılmıştır.)



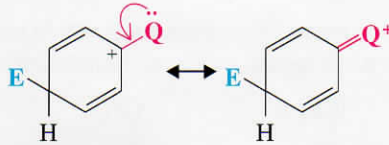
Sübstitüent Q'nun **indüktif etkisi**, halka elektrofilin atağına uğrarken halkada oluşan pozitif yükü Q'ya bağlı polarlaşmış bağın elektrostatik etkileşiminden oluşur. Örneğin, Q karbondan daha elektronegatif bir atomsa (veya grupsa) halka dipolün pozitif ucundadır.



Bu dipolleşme ilave bir pozitif yüke sebep olacağı için elektrofilin atağı gecikecektir. Halojenlerin hepsi karbondan daha elektronegatifdir ve elektron çekici indüktif etkiye neden olurlar. Halkaya doğrudan bağlı atomları tamamen veya kısmen pozitif yük içeren diğer grupların da elektron çekici indüktif etkileri vardır. Aşağıda bunlarla ilgili örnekler verilmiştir.



Sübstitüent Q'nun **rezonans etkisi**, Q'nun varlığının ara ürün arenyum iyonunun rezonans kararlılığını artırma veya azaltma olasılığını gösterir. Örneğin Q sübstitüenti arenyum iyonu için, rezonans melezine katkıda bulunan üç rezonans yapıdan bir tanesinin Q'nun hidrojen olduğu durumdan daha iyi ya da daha kötü olmasına yol açabilir. Ayrıca, Q, bir veya daha fazla bağa katılmayan elektron çiftine sahip bir atom olduğunda, pozitif yükün Q'da olduğu *dördüncü* bir rezonans yapısı sağlayarak arenyum iyonuna fazladan bir kararlılık verebilir.



Bu elektron verme etkisi aşağıdaki sıralamada azalan kuvvete göre verilmiştir.



Yukarıdaki sıralama bu grupların etkinleştirme yeteneklerinin de bir sırasıdır. Amino grupları oldukça etkinleştirici, hidroksil ve alkoksil grupları bir dereceye kadar daha az etkinleştirici ve halojen sübstitüentleri zayıf etkinlik azaltıcılardır. X = F olduğunda, bu sıralama, bağa katılmayan elektron çifti taşıyan atomların elektronegatiflikleri ile ilişkili olabilir. Atom ne kadar fazla elektronegatif ise pozitif yükü kabul etme yeteneği o kadar düşüktür (flor en elektronegatif, azot en az elektronegatifdir). X = Cl, Br, ya da I olduğunda halojenlerin rezonansla elektron verme yeteneklerinin bağıl olarak zayıflığı basit bir temel üzerinden anlaşılabilir. Bu atomlar (Cl, Br ve I) karbondan daha büyüktürler, ve, bu yüzden bağa katılmayan elektron çiftlerini içeren orbitaller çekirdekten uzaktırlar ve karbonun 2p orbitali ile iyi örtüşemezler. (Bu genel bir olgudur: Rezonans etkileri, periyodik çizelgedeki farklı periyot atomları arasında iyi bir şekilde iletilemezler.)



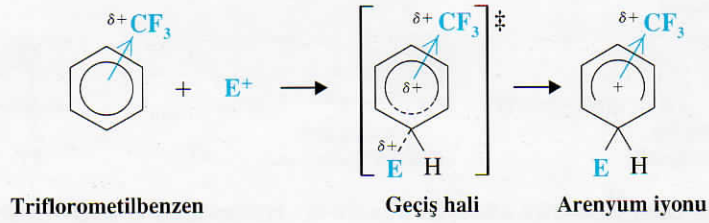
Meta-yönlendirici grupların özellikleri.

15.11C Meta-Yönlendirici Gruplar

Bütün meta-yönlendirici grupların, halkaya doğrudan bağlı atomunda kısmî veya tam pozitif yükü vardır. Tipik bir örnek olarak triflorometil grubunu ele alalım.

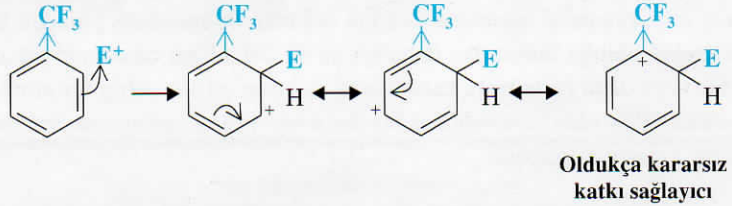
Triflorometil grubu, elektronegatifliği yüksek üç flor atomundan dolayı kuvvetlice elektron çeker. Kuvvetli etkinlik azaltıcı bir gruptur ve elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinde kuvvetli bir meta yönlendiricidir. Triflorometil grubunun bu iki özelliğini aşağıdaki gibi açıklayabiliriz.

Triflorometil grubu arenyum iyonunun oluşumuna yol açan geçiş halini çok fazla kararsız kılarak etkinliğe etki eder. Bunu, oluşan karbokatyondan elektron çekerek ve böylece halkadaki pozitif yükü artırarak yapar.

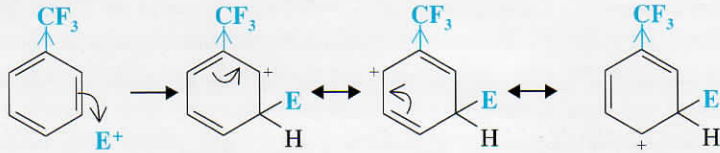


Triflorometilbenzeninin orto, meta ve para konumlarına bir elektrofil atak yaptığından oluşan arenyum iyonları için olan rezonans yapılarını incelersek triflorometil grubunun yönelmeye nasıl etki ettiğini anlayabiliriz.

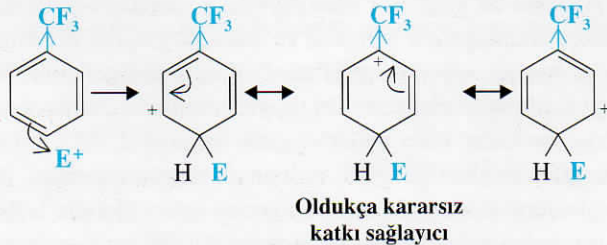
Ortoya atak



Metaya atak

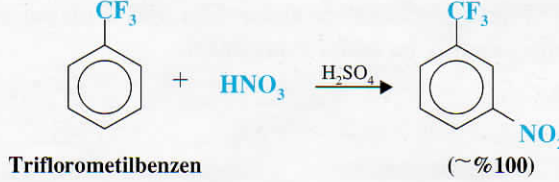


Paraya atak



Orto ve paraya atakla oluşan arenyum iyonu için olan rezonans yapılarından birisi, pozitif yük elektron çekici gruba bağlı halka karbonunda olduğu için diğerlerine göre çok kararsızdır. Metaya atakla oluşan arenyum iyonu rezonans yapılarından hiç birin-

de bu denli kararsız bir yapı yoktur. Bu durum, metaya atakla oluşan arenyum iyonunun diğer konumlara etkiyle oluşanlara göre daha kararlı olduğunu gösterir. Normal bir muhakemeye de meta-sübstitüe arenyum iyonuna götüren geçiş halinin en kararlı olacağını ve bundan dolayı metaya atağın yeğleneceğini umabilirdik. Bu, deneysel olarak bulunanla tamamen uyumludur. Triflorometil grubu çok kuvvetli bir meta yönlendirici-dir.



Ancak, meta yer değiştirmesinin üç yeğlenmeyen yoldan en az yeğlenmeyeniyle *alanı olduğu* unutulmamalıdır. Triflorobenzenin meta konumundaki yer değiştirme tepkimesinin serbest aktifleşme enerjisi, orto ve para konumlarındaki yer değiştirme için olandan daha azdır, ancak benzenin elektrofilik yer değiştirme tepkimesinin serbest aktifleşme enerjisinden büyüktür. Triflorometilbenzenin meta konumunda yer değiştirme, orto ve para konumlarındaki yer değiştirmelerden daha hızlıdır fakat benzen ile olan yer değiştirmeden daha yavaştır.

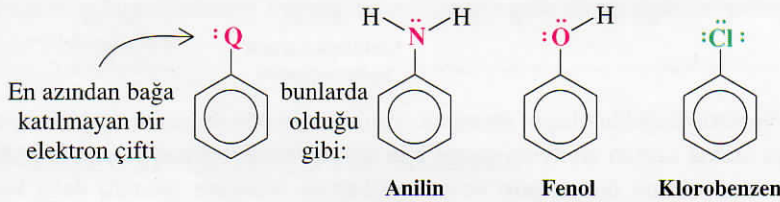
Nitro grubu, karboksil grubu ve diğer meta yönlendirici gruplar kuvvetli elekt-ron çekici gruplardır ve benzer şekilde davranırlar.



Meta yönlendirici grup-ların diğer örnekleri.

115.11D Orto-Para Yönlendirici Gruplar

Alkil ve fenil sübstitüentleri dışında, Çizelge 15.2'deki bütün orto-para yönlendirici gruplar aşağıdaki genel yapıdadır.



Bu yapısal özellik—halkaya bağlı atomda ortaklaşmamış bir elektron çifti— elektro-filik aromatik yer değiştirmede etkinliği etkiler ve yönlenebilirliği tayin eder.

Ortaklaşmamış elektronu olan bu grupların *yönlendirme etkileri* büyük ölçüde elektron verici rezonans etkiden ileri gelir. Rezonans etkisi, ayrıca, özellikle arenyum iyonunda, dolayısıyla bu arenyum iyonunu veren geçiş halinde etkilidir.

Halojenler dışında, bu grupların etkinlik üzerindeki başlıca etkileri, elektron verici rezonans etkiden ileri gelir. Bu etki yine özellikle arenyum iyonunu veren geçiş hali üzerinde etkilidir.

Bu rezonans etkilerini anlamak için, elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimele-rinde amino grubunun etkisini inceleyelim. Amino grubu sadece kuvvetli bir etkinleş-tirici grup değil aynı zamanda kuvvetli bir orto-para yönlendiricidir. Daha önce (Altbölüm 15.10A) anilinin sulu çözeltide bromla oda sıcaklığında tepkimeye girdiğini ve katalizörsüz ortamda her iki orto ve para konumu sübstitüe olmuş bir ürün verdiğini öğrenmiştik.

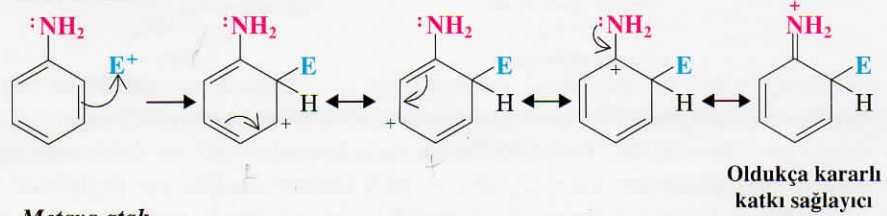


Bütün orto-para yön-lendiriciler, benzen halkasına bitişik atomları üzerinde en azından bağa katılmayan bir elektron çifti bulundurulur.

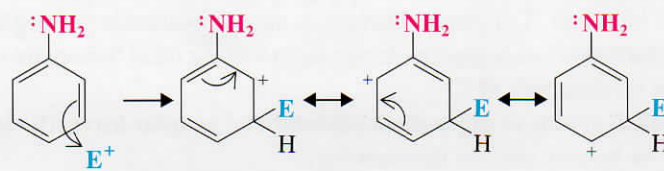
Amino grubunun indüktif etkisi onu zayıf elektron çekici yapar. Bildiğimiz gibi azot karbondan daha elektronegatifdir. Anilinde karbon ve azot arasındaki elektronegatiflik farkı büyük değildir, bununla birlikte, benzen halkasındaki karbon sp^2 melezleştiğinden bu karbon sp^3 melezleşmiş halinden daha fazla elektronegatif olacaktır.

Elektrofilik aromatik yer değiştirmede amino grubunun rezonans etkisi indüktif etkisinden daha önemlidir ve bu rezonans etki amino grubunu elektron verici yapar. Anilinin orto, meta ve para konumlarına elektrofilin atakla oluşan arenyum iyonlarının rezonans yapılarını yazarsak bu etkiyi anlayabiliriz.

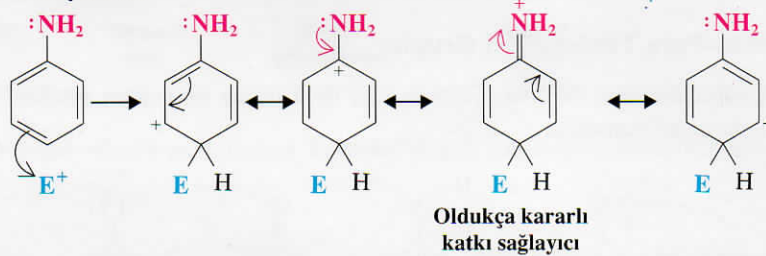
Orto atak



Metaya atak



Paraya atak

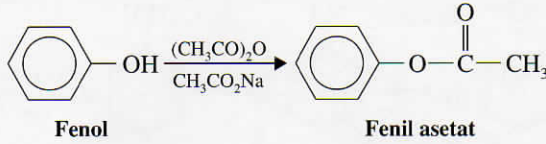


Orto ve paraya atakla oluşan arenyum iyonları için dört mantıklı rezonans yapı, oysa metaya atakla oluşan arenyum iyonu için üç rezonans yapının yazılabildiğini görüyoruz. Bunun sonucu olarak orto ve para-süstitüe arenyum iyonları daha kararlardır diyebiliriz. Ancak daha önemli olan orto ve para-süstitüe arenyum iyonları için olan melez katkı sağlayan nispeten kararlı yapılarıdır. Bu yapılar azottaki, bağa katılmayan bir elektron çifti halkanın karbonuyla fazladan bir bağ oluşturur. Fazladan olan bu bağ—ve yapılarıdaki her bir atomun dış kabuğunun elektron oktetinin tam olması gerçeği—bu yapıları diğer rezonans yapılarına göre en kararlı kılar. Bu yapılar beklenmedik ölçüde kararlı olduğundan melez büyük—ve karalı kılıcı—katkıda bulunurlar. Bu süphesiz, orto ve para-süstitüe arenyum iyonlarının, metaya atak ile oluşan arenyum iyonlarından beklenilmedik ölçüde kararlı olması demektir. Orto ve para-süstitüe arenyum iyonlarını veren geçiş halleri oldukça düşük serbest enerjilerde bulunurlar. Sonuç olarak elektrofiller orto ve para konumlarında çok hızlı tepkimeye girerler.

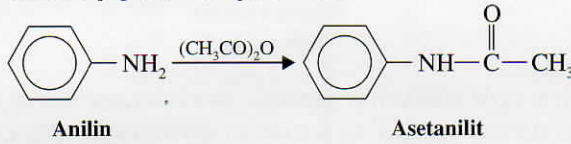
Problem 15.10

- Rezonans teorisini kullanarak fenoldeki hidroksil grubunun niçin etkinleştirici ve orto-para yönlendirici bir grup olduğunu açıklayınız. Açıklamanızı, fenol, Br^+ ile orto, meta ve para konumlarında tepkimeye girdiğinde oluşan arenyum iyonlarını göstererek örneklendiriniz.

Fenol, sodyum asetat varlığında, asetik anhidritle tepkimeye girerek bir ester, fenil asetat, verir. **Problem 15.11**



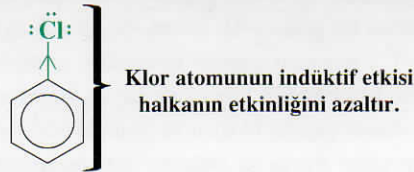
Fenil asetatın $\text{CH}_3\text{COO}-$ grubu, fenoldeki $-\text{OH}$ grubu gibi (Problem 15.10) orto-para yönlendiricidir. (a) $\text{CH}_3\text{COO}-$ grubunun hangi yapısal özelliği bu durumu açıklar? (b) Fenil asetat *o* ve *p* konumlarından tepkimeye girmesine karşın elektrofilik aromatik yer değiştirmeye karşı fenolden daha az etkindir. Bunun sebebini açıklamak için rezonans teorisini kullanınız. (c) Anilin çoğu zaman elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimesinde çok etkindir ve istenmeyen tepkimeler de oluşur (Altbölüm 15.14A). Bu istenmeyen tepkimeleri önlemenin bir yolu; anilini, asetil klorür veya asetik anhidrit ile etkileştirerek asetanilite (aşağıda) dönüştürmektir.



Asetamido grubunun ($\text{CH}_3\text{CONH}-$) ne tür bir yönlendirici etkiye sahip olmasını beklersiniz? (d) Asetamido grubunun neden amino grubundan ($-\text{NH}_2$) daha az etkileştirci olduğunu açıklayınız.

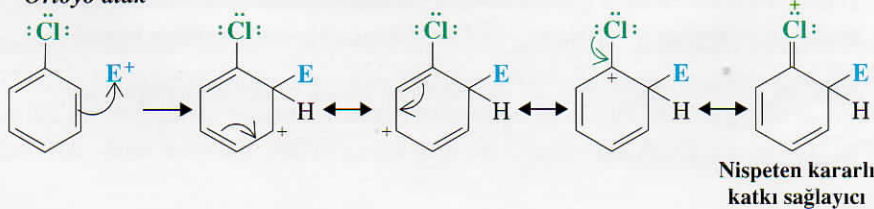
Halo süstitüenlerinin yönlendirme etkileri ve etkinlikleri önce ters gelebilir. *Halo grupları orto-para yönlendirir (Çizelge 15.2) ancak etkinlik azaltıcı gruplardır.* [Bu davranışlarından dolayı halojen süstitüentlerini kırmızı (elektron-verici) veya mavi (elektron-çekici) yerine yeşil renkte yazdık.] Diğer bütün etkinlik azaltıcı gruplar meta yönlendiricidir. Ancak, halo süstitüentlerinin elektron çekici indüktif etkilerinin etkinliğe ve elektron-verici rezonans etkilerinin yönlenmeye etki ettiğini varsayarsak bu süstitüentlerin davranışlarını hemen açıklayabiliriz.

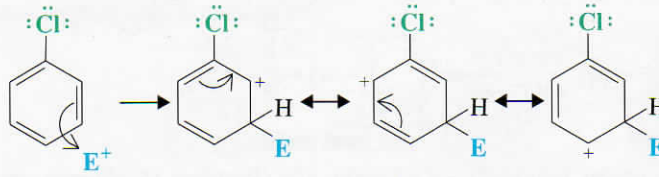
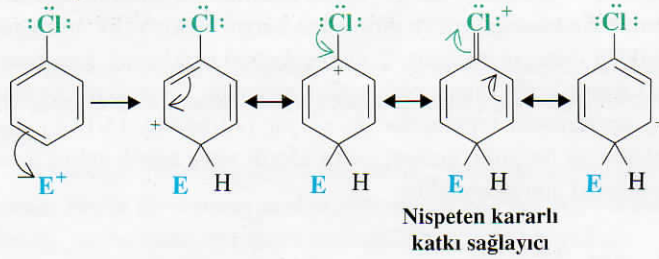
Bu varsayımları özellikle klorobenzene uygulayalım. Klor atomu oldukça elektro-negatif bir atomdur. Bu yüzden klor atomunun benzen halkasından elektron çekmesini ve böylece benzen halkasının etkinliğini azaltmasını bekleyebiliriz.



Diğer taraftan, elektrofilik atak meydana geldiğinde klor atomu; orto ve paraya atak sonrası oluşan arenyum iyonlarını, metaya atak ile oluşan arenyum iyonundan kararlı kılar. Klor atomu bunu amino ve hidroksil gruplarının yaptığı şekilde **ortaklaşımamış bir elektron çiftini vererek yapar.** Bu elektronlar, orto ve para süstitüe arenyum iyonları için mezlere katkıda bulunan kararlı rezonans yapıların oluşmasını sağlarlar (Altbölüm 15.11D).

Ortoyo atak



Metaya atak**Paraya atak**

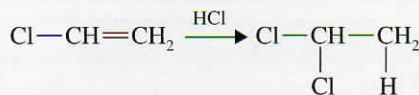
Klorobenzen için açıkladıklarımız şüphesiz bromobenzen için de doğrudur.

Halo süstituentlerinin indüktif ve rezonans etkilerini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz. Halo grupları, elektron çekici indüktif etkileri ile halkayı benzenden daha pozitif yaparlar. Bu, herhangi bir elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi için olan serbest aktifleşme enerjisinin benzen için olandan daha büyük olmasına ve bundan dolayı da halo gruplarının etkinlik azaltıcı olmalarına neden olur. Ancak elektron verici rezonans etkileri de, orto ve para konumlarında yer değiştirmeye yol açan tepkimelerin serbest aktifleşme enerjilerinin, meta yer değiştirmesine yol açan tepkimenin serbest aktifleşme enerjisinden daha düşük olmasını sağlarlar. Kısaca, halojenlerin rezonans etkileri bu tür yer değiştirmelerde onları orto–para yönlendirici yapar:

Halojenlerin beklenmeyen etkileri için verilen açıklamalar ve daha önce amino ve hidroksil grupları için verilen açıklamalar arasında belirgin bir çelişki olduğunu fark edebilirsiniz. Yani oksijen, klor veya bromdan (ve özellikle iyottan) daha elektronegatiftir. Halojenler etkinlik azaltıcı gruplarken hidroksil grubu etkinleştirici bir gruptur. Bu durum, benzen halkasına doğrudan bağlı olan ve benzen halkasına bir elektron çifti verebilen bir grup ($-Q$) içeren ($-Q = -\ddot{N}H_2$, $-\ddot{O}-H$, $-\ddot{F}:$, $-\ddot{Cl}:$, $-\ddot{Br}:$, $-\ddot{I}:$) rezonans yapılar tarafından, arenyum iyonunu oluşturan geçiş haline yapılan bağıl kararlı kılıcı katkılar ile açıklanabilir. \ddot{Q} , $-\ddot{O}H$ ya da $-\ddot{N}H_2$ ise, bu rezonans yapılar oksijen ve azotunkiyile karbonun 2p orbitalinin örtüşmesinden ileri gelir. Böyle bir örtüşme, atomlar hemen hemen aynı büyüklükte olduğundan yeğlenir. Benzen halkasına elektron çifti vericisi klor olduğunda, karbonun 2p orbitalinin klorun 3p orbitali ile örtüşmesi gerekir. Klor atomu daha büyük ve 3p orbitali çekirdekten daha uzak olduğundan böyle bir örtüşme fazla etkili değildir. Brom ve iyotta örtüşme daha da az etkilidir. Flor halojenlerin en elektronegatif olmasına karşın, florobenzen ($Q = -\ddot{F}:$) halobenzenlerin en etkin olanıdır ve $-\ddot{F}:$ halojenler içinde en kuvvetli orto–para yönlendirici olan gruptur. Flordaki elektron çiftinin halkaya verilmesi, florun 2p orbitalinin karbonun 2p orbitaliyle ($-\ddot{N}H_2$ ve $-\ddot{O}H$ 'de olduğu gibi) örtüşmesinden kaynaklanır. Bu örtüşme $=C$ ve $-\ddot{F}:$ orbitallerinin hemen hemen aynı büyüklükte olmasından dolayı etkilidir.

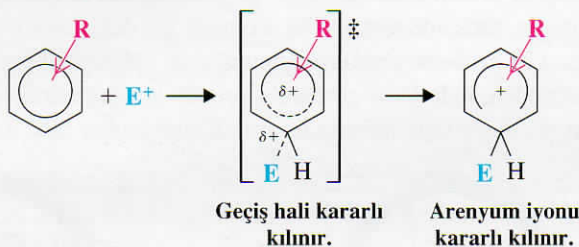
Hidrojen klorür kloroetene, etene katıldığından daha yavaş katılır ve ürün, 1,1-dikloroetandır. Rezonans ve indüktif etkileri kullanarak bu sonucu nasıl açıklarsınız?

Problem 15.12



15.11E Alkilbenzenlerin Orto-Para Yönlendirme Etkileri Ve Etkinlikleri

Alkil grupları hidrojenen daha iyi elektron verici gruplardır. Bu nedenle, arenyum iyonunu veren geçiş halini kararlı kılarak, benzen halkasını, elektrofiliik aromatik yer değiştirmeye karşı etkinleştirebilirler.

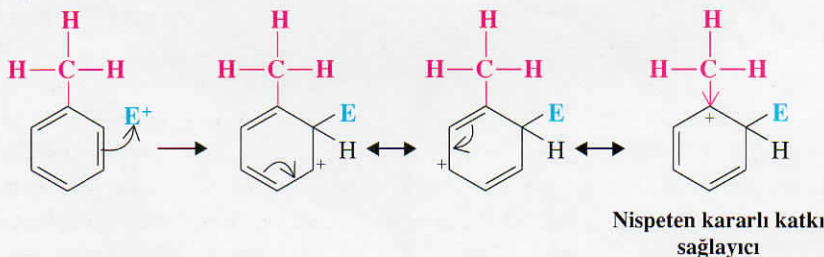


Bir alkilbenzen için arenyum iyonunu veren basamağın serbest aktifleşmesi enerjisi (henüz gösterildi) benzeninkinden daha düşüktür ve alkilbenzenler daha hızlı tepkime verirler.

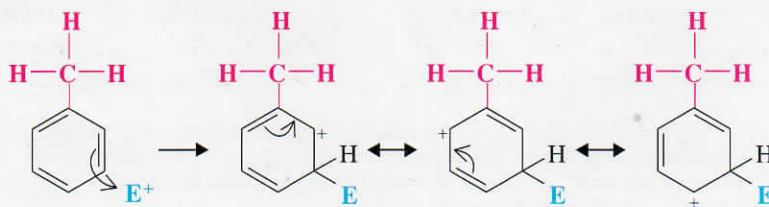
Alkil grupları orto-para yönlendiricilerdir. Alkil gruplarının bu özelliğini elektron verme yetenekleri ile açıklayabiliriz. Alkil gruplarının etkisi özellikle, alkil grupları pozitif karbon atomuna doğrudan bağlı olduğunda önemlidir (Altbölüm 6.12 ve Şekil 6.9'da alkil gruplarının karbokasyonları nasıl kararlı kıldığını tartışmıştık.)

Örneğın, toluen elektrofiliik aromatik yer değiştirmeye uğradığı zaman oluşan arenyum iyonu için rezonans yapıları yazdığımızda, aşağıdaki ve sayfa 691'deki sonuçları elde ederiz.

Ortoya atak

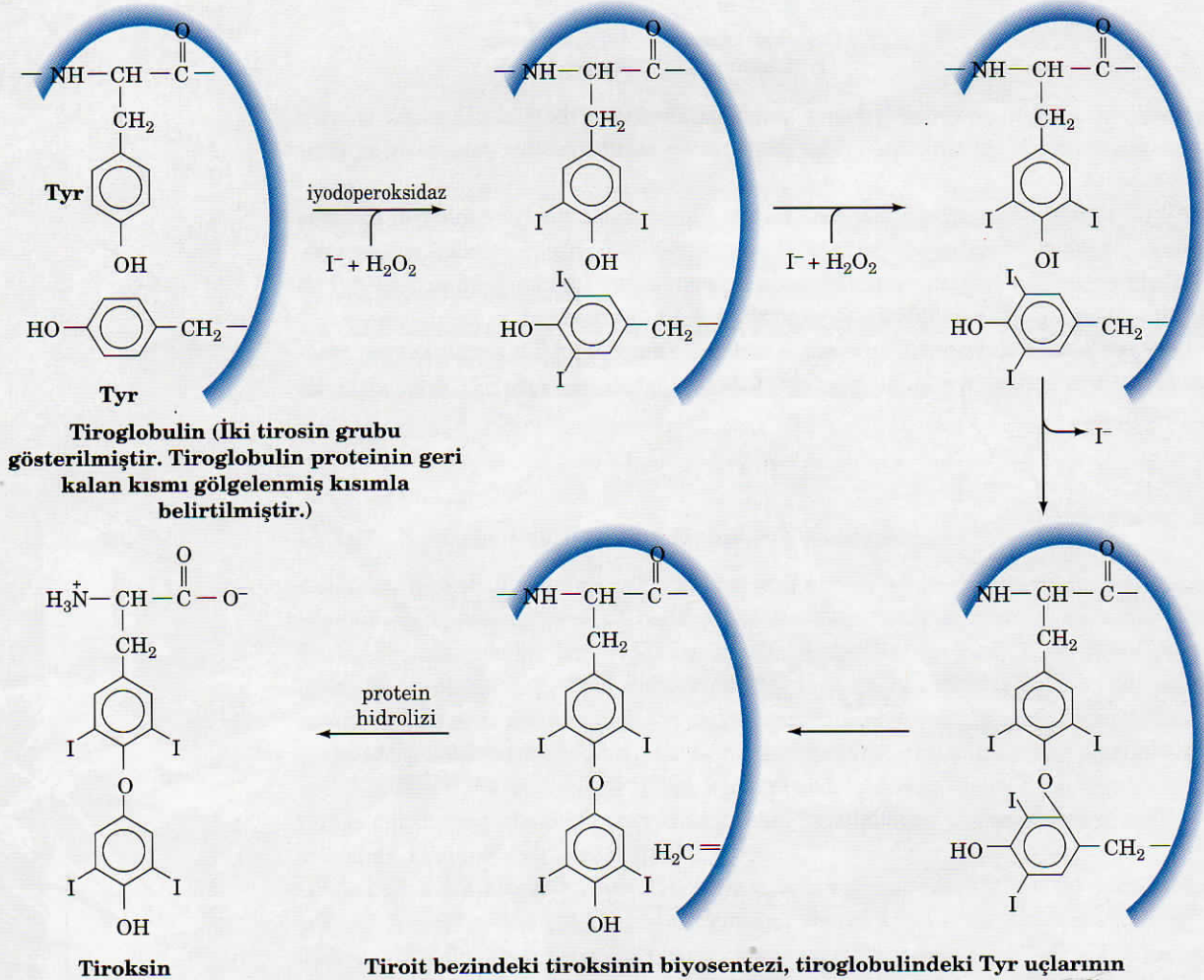


Metaya atak



Tiroksin Biyosentezine İyotun Katılımı

Tiroksinin biyosentezi, tiroglobulinin (bu bölümün girişine bakınız) tirosin birimlerine iyot atomlarının bağlanmasını içerir. Bu süreç elektrofilik aromatik yer değiştirmenin biyokimyasal bir uyarlamasıyla olur. İyodoperoksidaz enzimi, elektrofilik iyotu ($I-OH$ gibi bir tür olarak varsayılabilir) oluşturmak için iyodür anyonları ve hidrojen peroksit arasındaki tepkimeyi katalizler. Tirosinin aromatik halkasının elektrofilik iyota nükleofilik atağı tiroglobulindeki tirosin halkalarının 3 ve 5 konumlarına iyotun bağlanmasına neden olur. Bu konumlar, tirosinde elektrofilik aromatik yer değiştirmenin olmasını beklediğimiz, fenol hidroksil grubuna göre orto konumlardır. (Hidroksil grubuna göre para konumu kapalı olduğundan, hidroksile göre para yerinde yer değiştirme olamaz ve alkil gruplarına göre orto yer değiştirme hidroksilin orto konumundan daha az yeğlenir.)

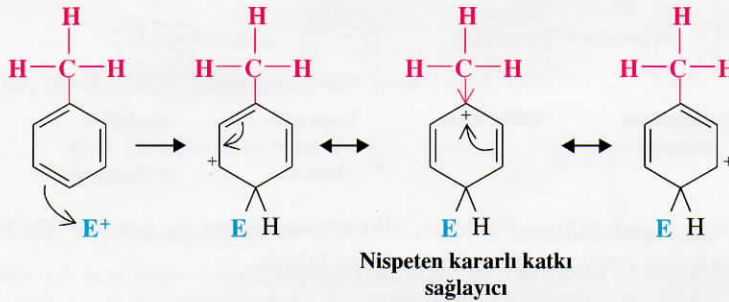


Tiroit bezindeki tiroksinin biyosentezi, tiroglobulindeki Tyr uçlarının iyotlanması, çevrilmesi, hidrolizi (proteoliz) ile olur. Nispeten nadir olarak açığa çıkan I^- tiroit hormonu tarafından etkin bir şekilde tutulur.

Elektrofilik iyot, tiroksinin biyosentezini tamamlamada gerekli olan iki tirozin biriminin eşleşmesinde de yer alır.

Elektrofilik aromatik yer değiştirme, 1927'de C. Harrington ve G. Barger'in laboratuvarında gerçekleştirdikleri tiroksin sentesinde de önemli rol oynamıştır. G. Harrington ve G. Barger'in sentezleri, sentetik bileşiğin doğal tiroksin ile karşılaştırılması ile bu önemli hormonun yapısının ortaya çıkarılmasına yardım etmiştir. Harrington ve Barger, tiroksinin fenol halkasının orto konumlarına iyotu bağlamak için elektrofilik aromatik yer değiştirmeyi kullanmışlardır. Ancak, diğer tiroksin halkasına iyotu bağlamak için farklı bir tepkime (nükleofilik aromatik yer değiştirme, Bölüm 21'de inceleyeceğimiz bir tepkime) kullanmışlardır.

Paraya atak



Orto ve para konumuna atak olduğunda, metil grubunun halkanın pozitif yüklü karbonuna doğrudan bağlı olduğu rezonans yapılarını yazabileceğimizi görürüz. Bu yapılar diğerlerine oranla daha *kararlıdır*, çünkü onlarda metil grubunun (elektron vererek) kararlı kılma etkisi en etkindir. Bu nedenle bu yapılar, orto- ve para-süstitüe arenyum iyonlarının melezine daha büyük (kararlı kılıcı) katkıda bulunurlar. Meta-süstitüe arenyum iyonu için böyle bir bağıl kararlı yapı yoktur ve sonuçta meta süstitüe arenyum iyonu orto- veya para-süstitüe arenyum iyonundan daha az kararlıdır. Orto- ve para-arenyum iyonları daha kararlı olduğundan, bunları oluşturan geçiş halleri de daha düşük enerjidedir ve orto ve para yer değiştirmeleri daha hızlı gerçekleşir.

Etilbenzen, Br^+ iyonu ($\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$ 'ten oluşur) ile tepkimeye girdiğinde oluşan orto ve para arenyum iyonları için rezonans yapılarını yazınız.

Problem 15.13

Bifenil ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$) nitrolandığında benzenden daha hızlı tepkimeye girer ve ana ürünler 1-nitro-2-fenilbenzen ve 1-nitro-4-fenilbenzendir. Bu sonuçları açıklayınız.

Problem 15.14

15.11F Yönlendirme ve Etkinlik Üzerine Substitüent Etkilerinin Özeti

Grupların yönlendirme ve etkinlik üzerine etkilerini aşağıdaki gibi (Çizelge 15.3) özetleyebiliriz.

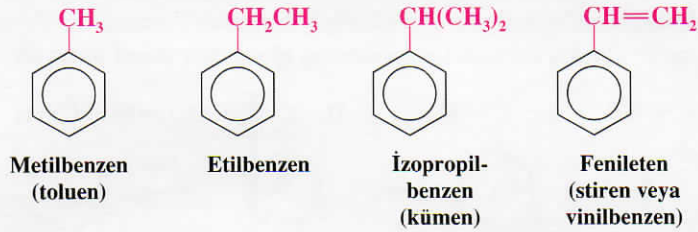
Çizelge 15.3 Yönlendirme Üzerinde Sübstitüent Etkilerinin Özeti

Doğrudan Bağlı Atomlarda Tam veya kısmen (+)	Halkaya doğrudan bağlı atomu üzerinde en az bir çift bağa katılmayan elektronu bulunan grup	Alkil veya Aril
	Halojen	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{O}}\text{H}$, vs.



15.12 ALKİLBENZENLERİN YAN ZİNCİR TEPKİMLERİ

Hem alifatik hem de aromatik gruplar içeren hidrokarbonlar **arenler** olarak da bilinir. Toluen, etilbenzen ve izopropilbenzen **alkilbenzenler**dir.



Çoğunlukla stiren olarak bilinen feniletan, **alkenilbenzenlere** bir örnektir. Bu bileşiklerin alifatik kısımları çoğu kez **yan zincir** olarak bilinir.

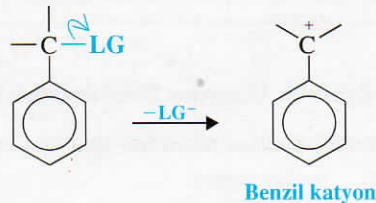
15.12A Benzilik Radikaller ve Katyonlar

Metilbenzenin (toluen) metil grubundan hidrojen çıkarılması **benzil radikali** olarak bilinen bir radikal oluşturur:



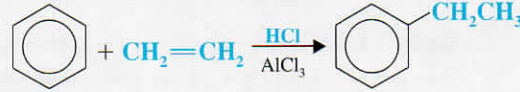
Benzil radikali bu tepkimede oluşan radikal için kullanılan özel bir isimdir. **Benzilik radikal** adı, benzene doğrudan bağlı yan zincir karbonundaki çiftleşmemiş bir elektronu bulunan bütün radikallere verilen bir isimdir. Benzen halkasına doğrudan bağlı karbon atomundaki hidrojen atomları **benzilik hidrojen atomları** olarak adlandırılırlar.

Bir benzilik konumdan bir ayrılan grubun (AG) çıkışı bir **benzilik katyon** oluşturur.



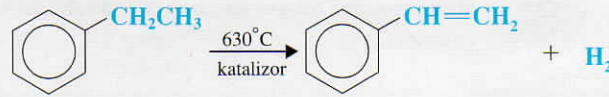
Endüstriyel Stiren Sentezi

Stiren en önemli endüstriyel kimyasallardan biridir— her yıl 5 milyon tondan fazla üretilir. Stirenin başlıca ticari sentezlerinden birinin başlangıç maddesi, benzenin Friedel-Crafts alkillemesi ile oluşturulan etilbenzendir:



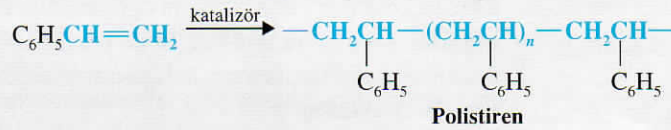
Etilbenzen

Daha sonra, etilbenzenden, bir katalizör (çinko oksit veya krom oksit) varlığında, stiren oluşturmak üzere hidrojen çıkartılır. Stiren sentezi için bir diğer yöntem Bölüm 14'ün girişinde tartışılmıştır.)

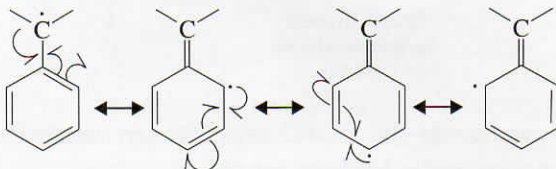


Stiren
(%90–92 verimle)

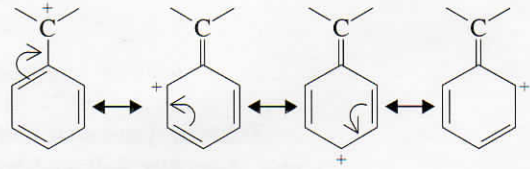
Stirenin büyük bir kısmı, çok bilinen bir plastik olan polistirene polimerleştirilir (Özel Konu A).



Benzilik radikaller ve benzilik katyonlar *konjuge doymamış sistemler*dir ve *her iki si de olağanüstü kararlıdır*. Bunlar allilik radikaller ve katyonlar ile yaklaşık aynı kararlılıktadırlar. Benzilik radikal ve katyonların bu olağanüstü kararlılığı rezonans teorisiyle açıklanabilir. Her iki durumda, halkanın orto veya para karbonu üzerinde çiftleşmemiş bir elektron (radikal olması durumunda) veya pozitif yük (katyon olması durumunda) bulunduran rezonans yapıları yazılabilir (aşağıdaki yapılara bakınız). Böylece rezonans çiftleşmemiş bir elektronu veya yükü delokalize eder ve bu delokalizasyon, radikal veya katyonun oldukça fazla kararlı olmasına neden olur.

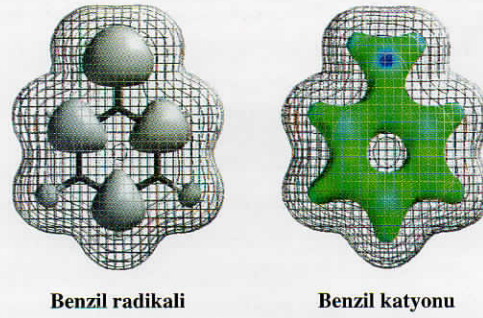


Benzilik radikaller
rezonans ile kararlı kılınırlar.



Benzilik katyonlar rezonans ile
kararlı kılınırlar.

Benzil radikali ve benzil katyonu için hesaplanmış yapılar Şekil 15.6'da gösterilmiştir. Bu yapılar, radikaldeki çiftleşmemiş elektron yoğunluğunun ve katyondaki pozitif yükün, yukarıdaki rezonans yapıları ile uyumlu bir şekilde, orto ve para konumlarında bulunduğunu göstermektedir.



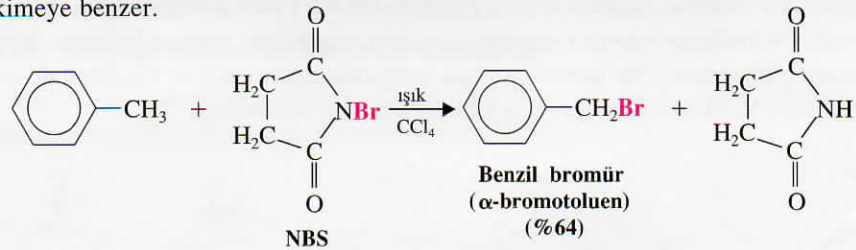
Şekil 15.6 Benzil radikali için hesaplanmış yapıda gri loblar (solda) çiftleşmemiş elektronlardan gelen yoğunluğun yerini göstermektedir. Bu model benzilik konumdaki çiftleşmemiş elektronun daha önce benzilik radikal için tartışılan rezonans modeli ile uyumlu olan orto ve para konumlarında bulunduğunu göstermektedir. Benzil katyonunda (sağda) bağlayıcı elektronlar için hesaplanmış elektrostatik potansiyel haritası, pozitif yükün (mavi bölgeler) başlıca benzilik, orto ve para karbonlarında olduğunu gösterir. Bu da benzilik katyon için olan rezonans modeliyle uyum içindedir. Her iki yapının van der Waals yüzeyi tel örgüyle gösterilmiştir.



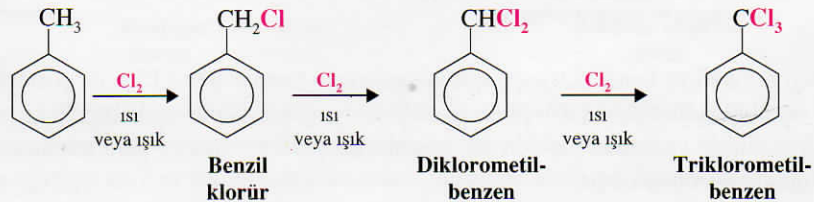
15.12B Yan Zincirin Halojenlenmesi Benzilik Radikaller

Brom ve klorun bir Lewis asit varlığında tepkimeye girdiğinde toluen halkasındaki hidrojen atomlarının yerini aldığını öğrenmiştik. Halka halojenlenmesinde elektrofiller, pozitif klor veya brom iyonları ya da pozitif halojenleri olan Lewis asit kompleksleridir. Pozitif elektrofiller benzen halkasının π elektronlarına atak yapar ve aromatik yer değiştirme gerçekleşir.

Klor ve brom, toluenin metil grubundaki hidrojenlerinin yerine de geçebilir. Tepkime Lewis asitleri olmadan ve radikal oluşumunun yeğlendiği koşullarda yapıldığında yan-zincir veya benzilik halojenlenme olur. Örneğin, toluen, *N*-bromosüksinimit (NBS) ile ışıklı ortamda tepkimeye girer ve ana ürün benzil bromürdür. *N*-Bromosüksinimit düşük derişimde Br_2 sağlar ve tepkime Altbölüm 13.2B'de alilik bromlama için tartışılan tepkimeye benzer.



Toluene yan-zincir klorlanması gaz fazında 400–600°C veya UV ışığı varlığında olur. Aşırı klor kullanıldığında yan zincirde çoklu klorlama gerçekleşir.

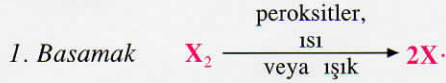


Bu halojenlemeler Altbölüm 10.4'te alkenler için öğrendiğimiz radikal mekanizmayla aynı mekanizma üzerinden yürür. Halojenler, halojen atomları oluşturmak üzere ayrışır ve sonra halojen atomu metil grubundan hidrojen alarak zincir tepkimelerini başlatır.

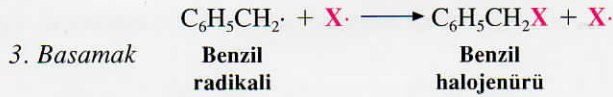
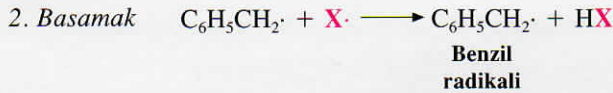
Tepkime için Bir Mekanizma

Benzilik Halojenleme

Zincir Başlaması



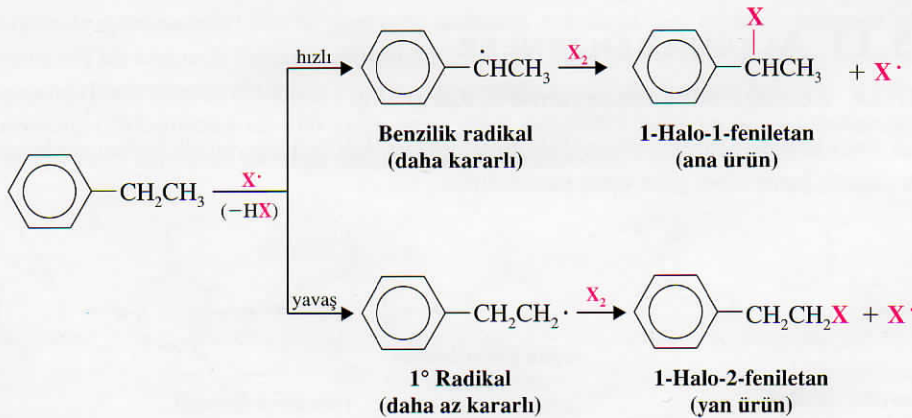
Zincir Gelişmesi



Toluenin metil grubundan bir hidrojenin çıkarılması bir benzil radikali oluşturur. Benzil radikali, daha sonra bir halojen molekülüyle tepkimeye girerek bir benzil halojenür ve bir hidrojen atomu verir. Halojen atomu 2. basamağın tekrarına yol açar, sonra 3. basamak tekrar olur ve bu böyle devam eder.

Benzilik halojenlenme *olağanüstü kararlı radikaller* oluşumunu içeren allilik halojenlenmeye benzer (Altbölüm 15.12A) Benzilik ve allilik radikaller üçüncül radikallerden daha kararlıdır.

Benzilik radikallerin bu kararlılığı etilbenzen halojenlendiğinde ara ürünün 1-halo-1-feniletan olma nedenini açıklar. Benzilik radikal 1° radikalden çok daha hızlı oluşur.



Propilbenzen UV ışını varlığında klor ile tepkimeye girdiğinde, ana ürün 1-kloro-1-fenilpropan. 2-Kloro-1-fenilpropan ve 3-kloro-1-fenilpropan yan ürünlerdir. Her bir ürünü veren radikalin yapısını yazınız ve 1-kloro-1-fenilpropanın ana ürün olma nedenini açıklayınız.

Problem 15.15

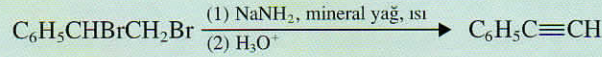
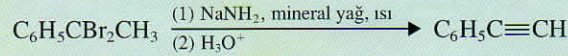
► Örnek Problem

Çok Basamaklı Bir Sentezin Gösterilişi

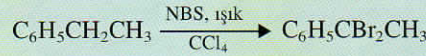
Etilbenzenden başlayarak fenilasetilenin ($C_6H_5C\equiv CH$) sentezini tasarlayınız.

Cevap:

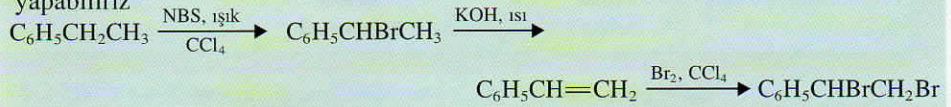
Geriye doğru gelerek, yani *retrosentetik analizi* kullanarak, fenilasetileni, aşağıdaki bileşiklerin her birisinden, mineral yağı içerisinde sodyum amit kullanarak hidrohalojenür çıkışı ile yapabileceğimizi buluruz (Altbölüm 7.10).



İlk bileşiği etilbenzenin 2 mol NBS ile tepkimesinden elde edebiliriz.



İkinci bileşiği etilbenzenden oluşturabileceğimiz stirene brom katarak aşağıdaki gibi yapabiliriz

**Problem 15.16**

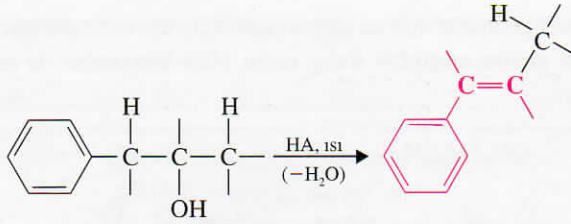
► Fenilasetilen ($C_6H_5C\equiv CH$) ile başlayarak (a) 1-fenilpropin, (b) 1-fenil-1-bütin, (c) (Z)-1-fenilpropen ve (d) (E)-1-fenilpropenin sentezlerini tasarlayınız.

15.13 ALKENİLBENZENLER**15.13A Konjuge Alkenilbenzenlerin Kararlılığı**

Yan zincirlerinde benzen halkasıyla konjugelenmiş ikili bağ taşıyan alkenilbenzenler diğer alkenil benzenlere göre daha kararlıdır.



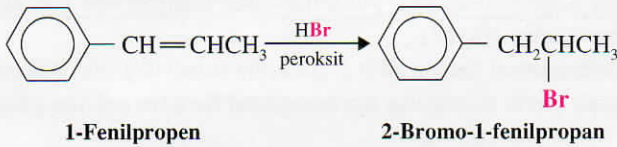
Konjuge alkenilbenzenlerin kararlı oluşunun bir kanıtı da bildiğimiz, alkollerin asit katalizli dehidrasyon tepkimelerinde en kararlı alkene oluşturmalarıdır (Altbölüm 7.8). Örneğin aşağıda verilen alkolün dehidrasyonu tamamen konjuge sistemi verir.



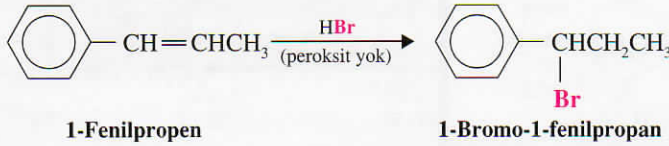
Konjugasyon her zaman π elektronlarının dağılmasına izin veren doymamış bir sistemin enerjisini düşürür, bu beklediğimiz bir davranıştır.

15.13B Alkenilbenzenlerin İkili Bağına Katılmaları

Hidrojen bromür, peroksitli ortamda, ana ürün olarak 2-bromo-1-fenilpropan vermek üzere 1-fenilpropenin ikili bağına katılır.



HBr, peroksitlerin yokluğunda tam tersi yoldan katılır.



Hidrojen bromürün 1-fenilpropene katılması; peroksitlerin varlığında benzilik radikal üzerinden, peroksit yokluğundaysa benzilik katyon üzerinden olur (bkz. Problem 15.17 ve Altbölüm 10.9).

HBr'nin 1-fenilpropen ile (a) peroksit varlığındaki, (b) peroksitsiz ortamdaki tepkimeleri için mekanizmalar yazınız. Her bir durumda katılmanın yer seçiciliğinin sebebini açıklayınız (yani, peroksit varken 2-bromo-1-fenilpropanın peroksit yokken 1-bromo-1-fenilpropanın ana ürün olmasının nedenini açıklayınız).

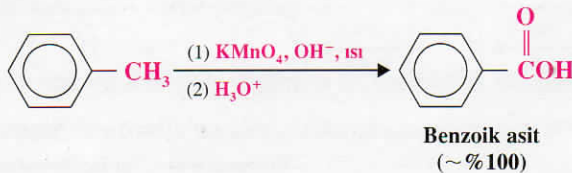
Problem 15.17

1-Fenilpropenin aşağıdaki tepkimelerdeki ana ürününün ne olmasını beklersiniz (a) HCl ile tepkimeye girdiğinde (b) Oksiciva katılması-civa atılmasına ayrılmasına uğradığında.

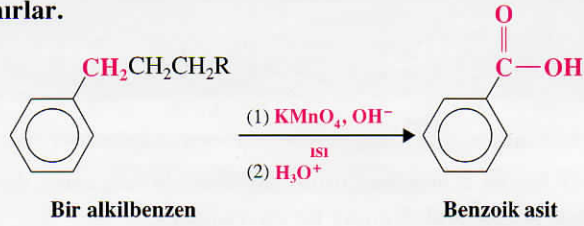
Problem 15.18

15.13C Yan Zincirin Yükseltgenmesi

Kuvvetli yükseltgen reaktifler tolueni benzoik asite yükseltgerler. Bu yükseltgeme sıcak bazik potasyum permanganatın etkisiyle yapılabilir. Bu yöntem hemen hemen kantitatif verimle benzoik asit verir.

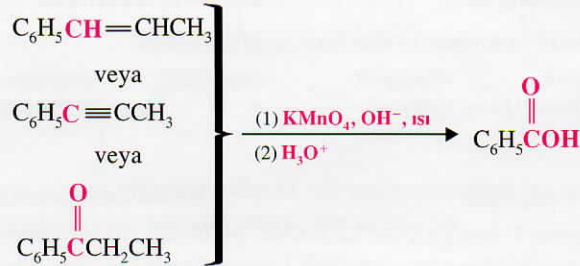


Yan-zincir yükseltgenmelerinin en önemli özelliği yükseltgenmenin benzilik karbon-da olmasıdır. **Alkil grubu metilden daha uzun olan benzenler de sonunda benzoik asite parçalanırlar.**



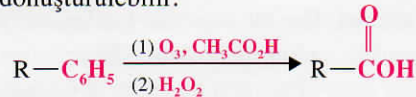
Yan-zincir yükseltgenmelerinde ilk basamakta yükseltgeyici madde bir benzilik hid-rojen çıkartır. Bu tepkimeler bu bakımdan benzilik halojenlenmeye benzerler. Benzilik karbonda yükseltgenme bir kere başladığında o bölgede devam eder ve süreç içinde yük-seltgen madde yan zincirin geri kalan karbon atomlarını ayırarak uzaklaştırır; sonunda benzilik karbonu bir karboksilik aside yükseltger (*ter*-Bütilbenzen yan zincir yükselt-genmesine karşı dirençlidir. Niçin?)

Yan-zincir yükseltgenmesi sadece alkil gruplarıyla sınırlı değildir. **Alkenil, alkinil ve açıl grupları da sıcak bazik potasyum permanganat ile aynı şekilde yükseltgenirler.**



15.13D Benzen Halkasının Yükseltgenmesi

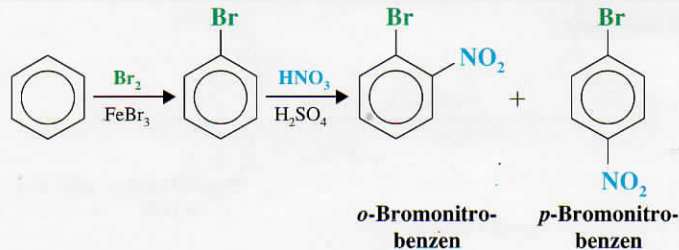
Bir alkilbenzenin benzen halkası ozonlamayı izleyen hidrojen peroksit etkileştirilmesi ile karboksil grubuna dönüştürülebilir.



15.14 SENTETİK UYGULAMALAR

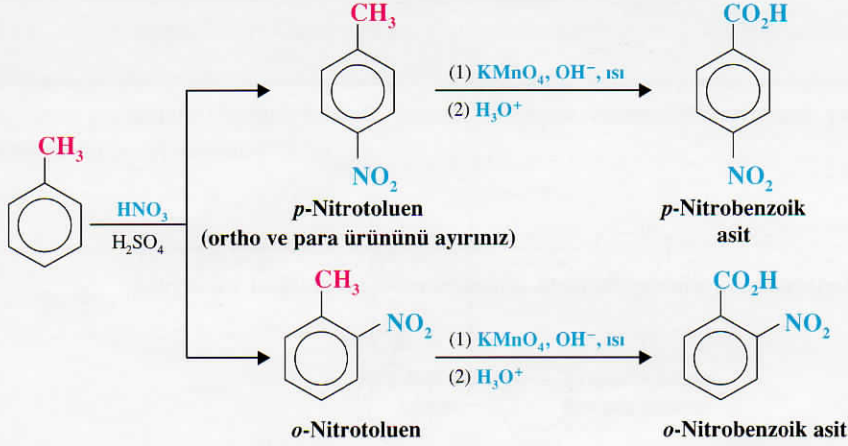
Aromatik halkaların yer değiştirme tepkimeleri ve alkil ve alkenilbenzenlerin yan-zin-cir tepkimeleri, birlikte ele alındığında, organik sentezler için zengin bir tepkime seti sunarlar. Bu tepkimeleri başarılı bir şekilde kullanırsak, oldukça fazla sayıda benzen tü-revini sentezleyebiliriz.

Organik bir sentezi plânlamada hüner, tepkimelerin sırasını düzenleyebilmektir. Ör-neğin *o*-bromonitrobenzeni sentezlemek isteyelim. Brom orto-para yönlendirici oldu-ğundan, halkaya önce bromun yerleştirilmesi gerektiğini kolayca görebiliriz.

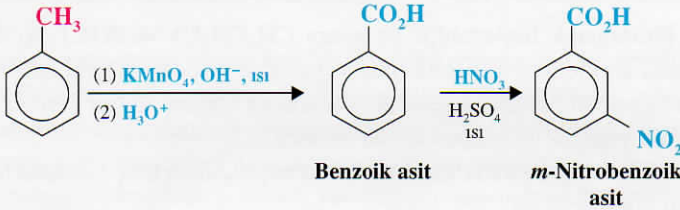


Ürün olarak elde ettiğimiz orto ve para bileşikler değişik yöntemlerle ayrılabilir. Ancak nitro grubunu önce bağlasaydık ana ürün olarak *o*-bromonitrobenzeni elde ederdik.

Tepkimeler için uygun sıranın seçilmesiyle ilgili diğer önemli örnekler *orto*-, *meta*-, ve *para*-nitrobenzoik asitlerin sentezidir. *Orto*- ve *para*- Nitrobenzoik asitleri; önce tolueni nitrolayarak, sonra *orto*- ve *para*- nitrotoluenleri ayırarak ve daha sonra da metil gruplarını karboksil gruplarına yükseltgeyerek sentezleyebiliriz.



m-Nitrobenzoik asiti, tepkime sırasını tersine çevirerek sentezleyebiliriz.

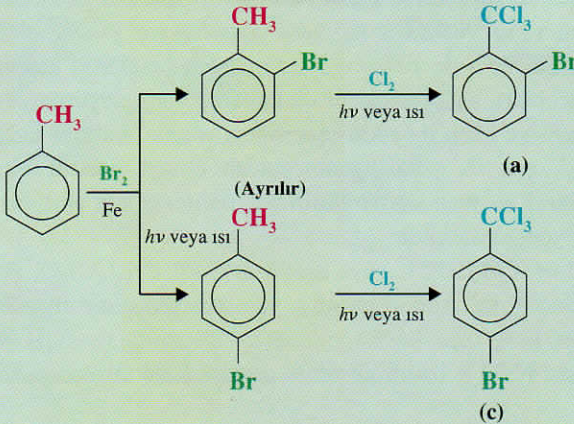


► Örnek Problem

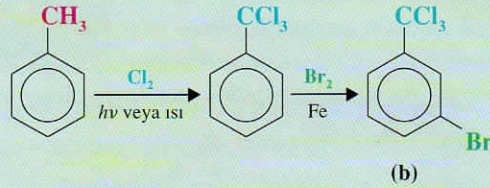
Toluenden başlayarak (a) 1-bromo-2-triklorometilbenzen, (b) 1-bromo-3-triklorobenzen ve (c) 1-bromo-4-triklorobenzenin sentezlerini tasarlayınız.

Cevap:

(a) ve (c) bileşiklerinin sentezi, toluenin halka bromlanması ve ardından 3 eşdeğer mol klor kullanılarak yapılan yan-zincir klorlanması içerir.

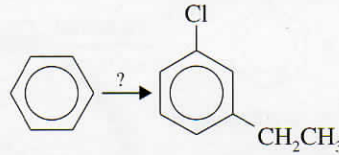


(b) Bileşimini sentezlemek için önceki tepkime sırasının tersi izlenmelidir. Önce yan zincir, meta yönlendirici bir grup yapmak için $-\text{CCl}_3$ 'e dönüştürülür ve böylece brom istenilen konuma sokulur.



Problem 15.19

➤ Benzenden *m*-kloroetilbenzen sentezlemeniz gerektiğini varsayınız.



Benzeni klorlayarak başlayabilir ve sonra $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ve AlCl_3 kullanarak Friedel–Crafts alkillemesi yapabilirsiniz veya önce Friedel–Crafts alkillemesi sonra da klorlama yapabilirsiniz. Ancak iki yöntem de istenen ürünü vermez.

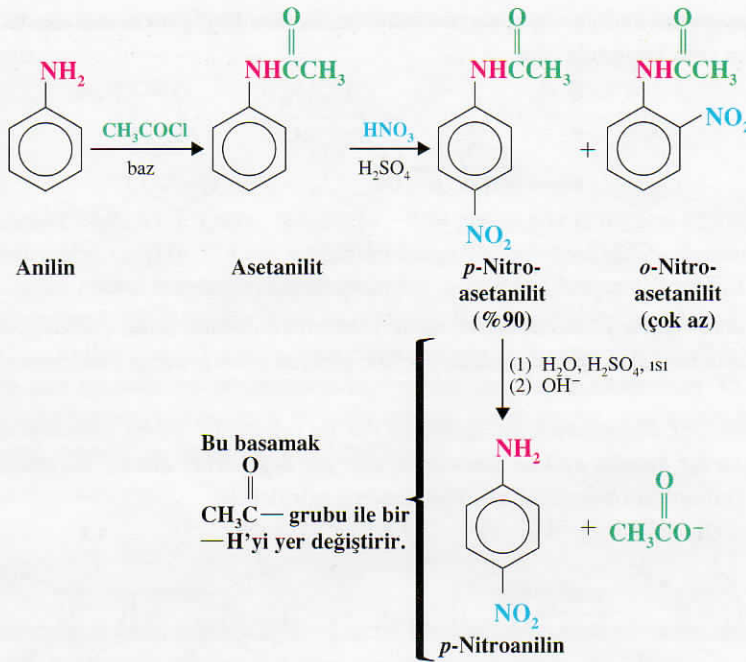
(a) Niçin iki yöntem de istenen ürünü vermez?

(b) Basamaklar doğru sırada yapılırsa bunu başarabilecek üç basamaklı bir yöntem vardır. Bu yöntem nedir?

15.14A Koruyucu ve Kapatıcı Grupların Kullanımı

Amino ve hidroksil grupları gibi çok kuvvetli etkinleştirici gruplar benzen halkasını istenmeyen tepkimeler verecek kadar etkin yaparlar. Nitrik asit gibi elektrofilik yer değiştirme için kullanılan bazı reaktifler kuvvetli yükseltgeyici madde olarak da kullanılırlar. (Hem elektrofiller hem de yükseltgeyici maddeler elektron ararlar.) Bu yüzden amino ve hidroksil grupları, halkayı sadece elektrofilik yer değiştirmeye karşı etkinleştirmezler, yükseltgenmeye karşı da etkinleştirirler. Örneğin anilinün nitrolanması, benzen halkasının nitrik asit ile yükseltgenmesinden dolayı önemli bir bozunma ile sonuçlanır. Sonuç olarak *o*- ve *p*-nitroanilinün hazırlanması için anilinün doğrudan nitrolanması uygun bir yöntem değildir.

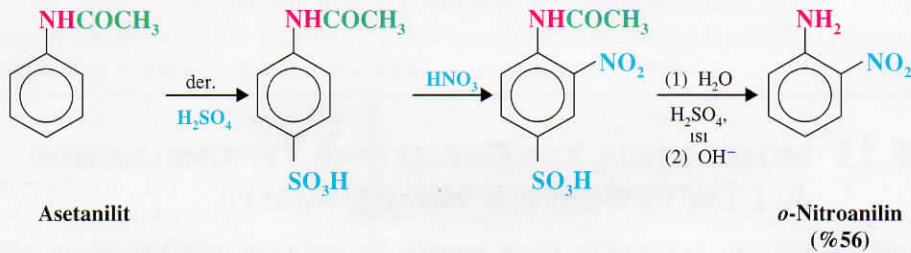
Anilini asetil klorür, CH_3COCl , veya asetik anhidrit $\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, ile etkileştirmek anilini asetanilite dönüştürür. Amino gurubu, yalnızca ılımlı bir etkinleştirici olan ve halkayı yükseltgenlere karşı daha hassas yapmayan asetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) grubuna dönüştürülür (Problem 15.11'e bakınız). Artık asetanilit ile doğrudan nitrolama mümkün hale gelmiştir.



Asetanilitin nitrolanması sadece çok az orto izomeri ile mükemmel bir verimle p -nitroasetanilit verir. p -Nitroasetanilitin asidik hidrolizi (Altbölüm 18.8F) asetil grubunu uzaklaştırır ve iyi bir verimle de p -nitroanilini verir.

Ancak o -nitroaniline ihtiyacımız olduğunu varsayalım. Açıkladığımız sentezin, nitrolama tepkimesinde yalnızca eser miktarda o -nitroanilit elde edildiği için iyi bir sentez yöntemi olamayacağı açıktır. (Asetamido grubu pek çok tepkimede sadece para yönlendiricidir. Örneğin asetanilitin bromlanması tamamen p -bromoasetaniliti verir.)

Bununla birlikte, o -nitroanilini aşağıdaki tepkimeler üzerinden sentezleyebiliriz:

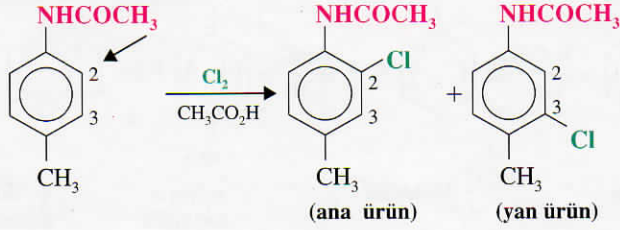


Burada bir sülfonik asit gurubunun nasıl “kapatıcı grup” olarak kullanıldığını gördük. Sülfonik asit grubunu daha sonraki bir basamakta desülfolama ile uzaklaştırabiliriz. Bu örnekte desülfolama için kullanılan reaktif (seyreltik H_2SO_4) benzen halkasını nitrik asit yükseltgemesinden “korumak” için kullanılan asetil grubunu da halkadan çıkarır.

15.14B Disübstitüe Benzenlerde Yönlendirme

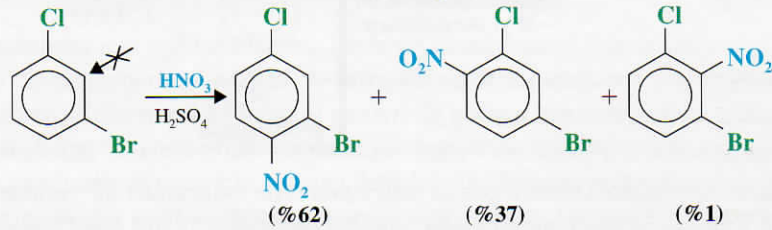
Benzen halkasında iki farklı grup bulunduğunda **genellikle, daha fazla etkinleştiren grup** (Çizelge 15.2) **tepkimenin sonucunu belirler**. Bir örnek olarak, p -metilasetanilitin elektrofilik yer değiştirme tepkimesindeki yönlendirmeyi ele alalım. Asetat grubu metil grubundan çok daha kuvvetli etkinleştirici gruptur. Aşağıdaki örnek asetamido grubunun

tepkimenin sonucunu belirlediğini göstermektedir. Yer değiştirme asetamido grubuna göre başlıca orta konumda olur.



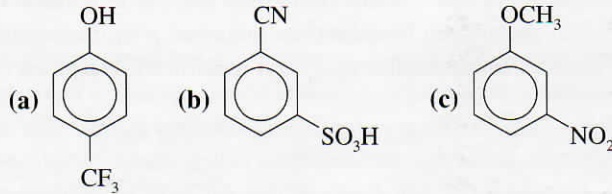
Bütün orto- para yönlendiriciler meta yönlendiricilerden daha etkinleştirici gruplar olduklarından, orto-para yönlendiriciler, girecek olan grubun yönlendirilmesini belirlerler.

Aromatik yer değiştirmelerde sterik etkiler de önemlidir. Meta sübstitüentler arasında, başka bir konum açıksa, önemli ölçüde yer değiştirme olmaz. Bu etkinin iyi bir örneği, m-bromoklorobenzenin nitrolanmasında görülebilir.



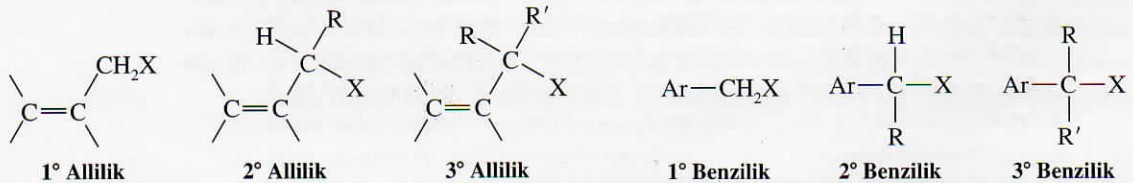
Brom ve klor arasında nitro grubu içeren mononitro ürünü sadece % 1 oranında oluşur.

Problem 15.20 ➤ Aşağıdaki bileşiklerin her birisi nitrolandığından elde edilebilecek ana ürünü (veya ürünleri) belirtiniz.



15.15 NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME TEPKİMELERİNDE ALLİLİK VE BENZİLİK HALOJENÜRLER

Allilik ve benzilik halojenürler diğer organik halojenürlerin sınıflandırıldığı gibi sınıflandırılabilirler:



Bu bileşiklerin hepsi nükleofilik yer değiştirme tepkimesine uğrar. Diğer üçüncül halojenürlerde olduğu gibi (Alt bölüm 6.14) halojen taşıyan karbondaki bulunan üç hacimli grubun oluşturduğu sterik engel üçüncül allilik ve benzilik halojenürlerin S_N2 mekanizmasıyla tepkime vermelerini önler. Bunlar nükleofillerle, yalnızca S_N1 mekanizmasıyla tepkime verirler.

Çizelge 15.4 Alkil, Allilik ve Benzilik Halojenürlerin S_N Tepkimelerindeki Davranışlarının Bir Özeti

<p>Bu halojenürler başlıca S_N2 tepkimeleri verirler.</p> <p>$\text{CH}_3\text{—X}$ $\text{R—CH}_2\text{—X}$ R—CH—X R'</p>	<p>Bu halojenürler başlıca S_N1 tepkimeleri verirler.</p> <p>R'—C—X R R''</p>
<p>Bu halojenürler S_N1 ya da S_N2 tepkimeleri verebilirler.</p> <p>$\text{Ar—CH}_2\text{—X}$ Ar—CH—X R</p> <p>$\text{C=C—CH}_2\text{—X}$ C=C—CH—X H R</p>	<p>Ar—C—X R R'</p> <p>C=C—C—X R R'</p>

Birincil ve ikincil allilik ve benzilik halojenürler, asidik olmayan normal çözücülerde S_N1 mekanizmasıyla ya da S_N2 mekanizmasıyla tepkime verebilirler. Bu halojenürlerin, yapısal olarak birincil ve ikincil alkil halojenüre benzediklerinden, S_N2 mekanizması ile tepkimeye girmelerini bekleyebilirdik. (Halojen taşıyan karbona bağlı sadece bir veya iki grubun bulunması S_N2 atağını engellemez) Ancak, birincil ve ikincil allilik ve benzilik halojenürler nispeten kararlı karbokasyon oluşturabildiklerinden S_N1 mekanizması ile de tepkimeye girebilirler ve bu açıdan birincil ve ikincil alkil halojenlerden farklıdırlar.

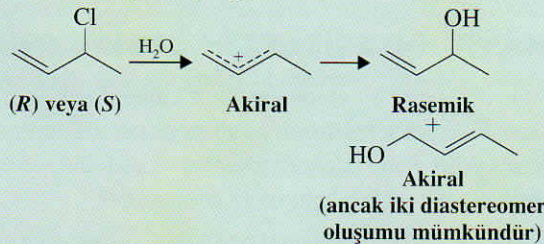
Alkil, allilik ve benzilik halojenürlerin etkinlikleri üzerindeki yapısal etkenleri, Çizelge 15.4'de gösterildiği gibi özetleyebiliriz.

► Örnek Problem

3-Kloro-1-bütenin [(*R*) veya (*S*)] herhangi bir enantiyomeri hidrolize uğradığında, tepkime ürünleri optikçe aktif değildir. Bu sonuçları açıklayınız.

Cevap:

Solvoliz tepkimesi S_N1 'dir. Ara ürün allilik katyonu kiral değildir ve bu nedenle su ile, eşit miktarlarda enantiyomerik 3-büten-2-oller ve bir miktar da kiral olmayan 2-büten-1-ölü vermek üzere tepkimeye girer.



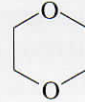
* 2° alkil halojenürlerin su ve alkol karışımları veya aseton gibi asidik olmayan normal çözücülerde S_N1 mekanizmasıyla tepkimeye girip girmediği konusunda bazı tartışmalar vardır; ancak bütün pratik amaçlar için S_N2 mekanizmanın çok daha önemli bir yol olduğu açıktır.

- Problem 15.21** ➤ Aşağıdaki gözlemleri açıklayınız: (a) 1-Kloro-2-büten etanolü ortamda derişik sodyum etoksit çözeltisi ile tepkimeye girdiğinde tepkime hızı allilik halojenürün ve etoksit iyonunun derişimine bağlıdır. Tepkime ürünü olarak yüksek verimle $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ elde edilir. (b) 1-Kloro-2-büten etanol içerisinde çok seyreltik sodyum etoksit çözeltisiyle (veya sadece etanol ile) tepkimeye girdiğinde tepkimenin hızı etoksit iyonunun derişimine bağlı değildir, sadece allilik halojenürün derişimine bağlıdır. Bu koşullarda tepkimede $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ve $\text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CH}_2$ karışımı oluşur.



- (c) Eser miktarda su varlığında 1-kloro-2-büten yavaşca 1-kloro-2-büten ve 3-kloro-1-büten karışımına dönüşür.

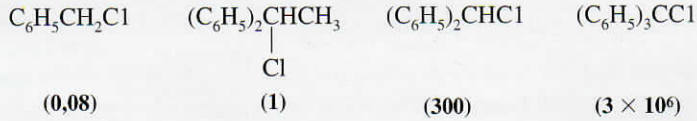
- Problem 15.22** ➤ 1-Kloro-3-metil-2-büten su ve dioksan karışımında 1-kloro-2-büteninkinden bin kat daha hızlı hidrolize uğrar. (a) Etkinlikteki bu farklılığın nedeni nedir. (b) Hangi ürünleri elde etmeyi beklersiniz? [Dioksan suyla her oranda karışan halkalı (aşağıda) bir eterdir ve buna benzer tepkimeleri yapmak için yararlı bir yardımcı çözücüdür. Dioksan kanserojendir (yani kansere neden olur) ve bununla birlikte pek çok eter gibi peroksitleri oluşturma eğilimindedir.]



Dioksan

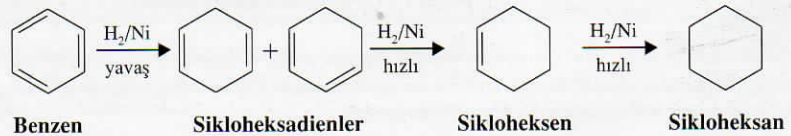
- Problem 15.23** ➤ Pek çok birincil alkil halojenür $\text{S}_{\text{N}}1$ tipi tepkimeye uğramazken, ROCH_2X tipindeki birincil alkil halojenürler $\text{S}_{\text{N}}1$ tipi tepkimeye uğrarlar. ROCH_2X tipindeki halojenürlerin $\text{S}_{\text{N}}1$ tepkimesine uğraması için bir rezonans açıklaması önerebilir misiniz?

- Problem 15.24** ➤ Aşağıdaki klorürler, etanol içerisinde, bağlı hızları parantez içinde verilen solvolize uğrarlar. Bu sonuçları nasıl açıklarsınız?



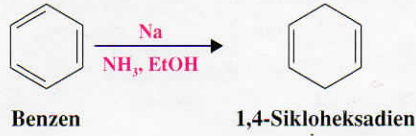
15.16 AROMATİK BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ

Benzenin basınç altında nikel gibi bir metal katalizör kullanılarak yapılan hidrojenlenme tepkimesi 3 eşdeğer mol hidrojenin katılması ve sikloheksan oluşumuyla sonuçlanır (Alt-bölüm 14.3). Ancak ara ürün olan sikloheksadienler ve sikloheksen benzenden çok daha hızlı katalitik hidrojenleme verdiği için izole edilemezler.



15.16A Birch İndirgemesi

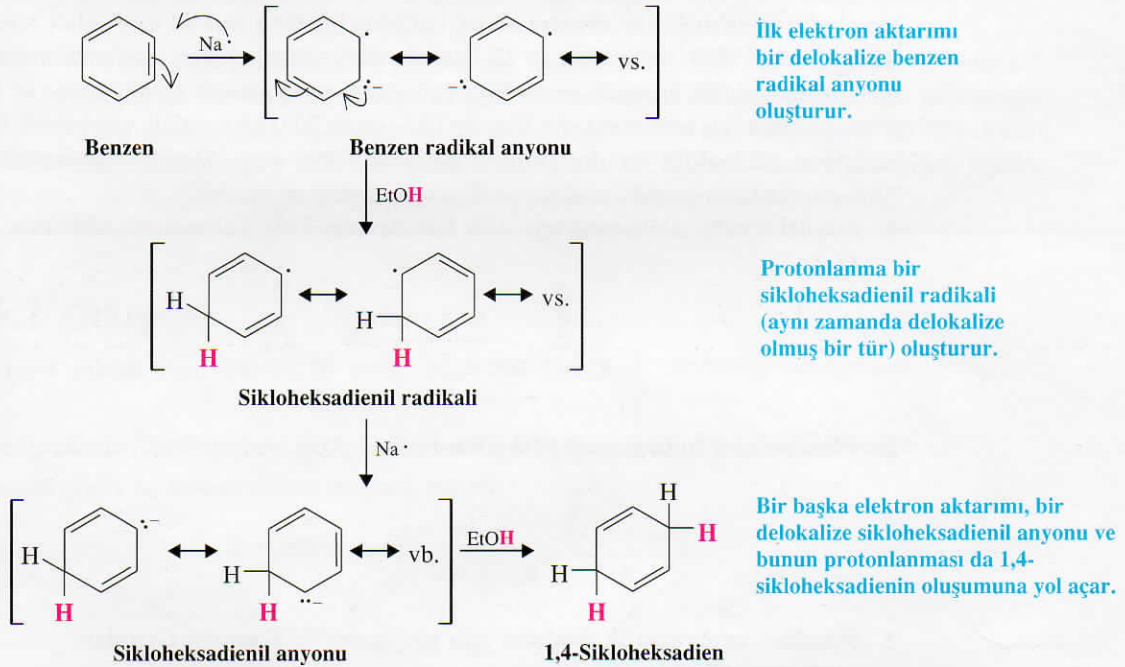
Benzen sıvı amonyak ve alkol karışımı içerisinde bir alkali metal (sodyum, lityum veya potasyum) ile etkileştirilerek 1,4-sikloheksadiene indirgenebilir.



Bu, başka bir çözünen metal indirgemesidir ve mekanizma, Altbölüm 7.15B'de incelediğimiz alkinlerin indirgenme mekanizmasına benzer. Alkali metalden elektron aktarımı ve ardından alkolden proton aktarımı gerçekleşir.

Tepkime için Bir Mekanizma

Birch İndirgemesi

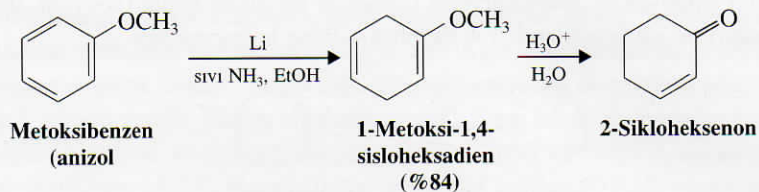


1,4-Sikloheksadienin bu tip bir tepkimeyle oluşumu oldukça yaygındır, fakat daha kararlı olan konjuge 1,3-sikloheksadienin yerine 1,4-sikloheksadien oluşumunun yeğlenmesi anlaşılamamıştır.

Bu tür metal indirgenmesi Australyalı kimyacı A. J. Birch tarafından yapıldığı için onun adıyla, **Birch indirgemesi** olarak bilinir.

Benzen halkası üzerindeki gruplar tepkimenin seyrini etkiler. Metoksibenzenin (anizol) Birch indirgemesi 1-metoksi-1,4-sikloheksadien verir. Bu bileşik seyreltik asitle

2-sikloheksenona hidroliz edilebilir. Bu yöntem 2-sikloheksenonların sentezinde oldukça yararlıdır.



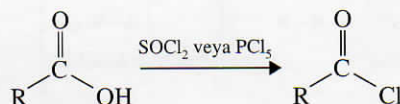
Problem 15.25

- Toluenin Birch indirgenmesi moleküler formülü C_7H_{10} olan bir ürün verir. Ozonlama ve ardından çinko ve suyla indirgeme bu ürünü $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHO}$ ve OHCH_2CHO ya dönüştürür. Birch indirgenme ürününün yapısı nedir?

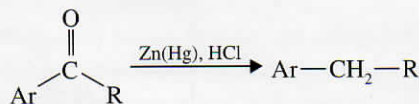
Aromatik Bileşiklerin Anahtar Tepkimeleri için Mekanizma Özetleri

Şekil 15.1 (sayfa 663) bu bölümde tartışılan elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerini özetlemekte ve ayrıntılı olarak tartışılan her bir kısma ait kaynakları vermektedir. Çizelge 15.2 (sayfa 680) ve 15.3 (sayfa 692) süstituentleri sınıflandırmakta ve bunların elektrofilik aromatik yer değiştirmede benzen halkalarının etkinliklerine ve yönlenebilirliklerini belirtmektedir. Çizelge 15.4 (sayfa 703) alkil, allilik ve benzilik halojenürlerin nükleofilik yer değiştirme tepkimelerindeki etkinliklerini özetlemektedir. Bunlara ek olarak burada, aşağıda verilen tepkimeleri de inceledik.

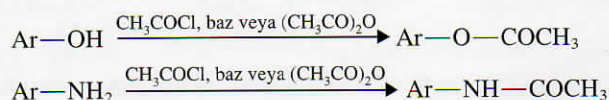
1. Friedel-Crafts Açılmesi için Asit Klorürlerin Elde Edilmeleri (Alt bölüm 15.7)



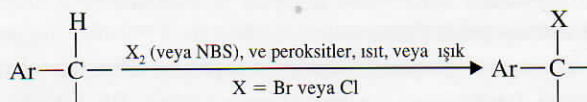
2. Clemmensen İndirgemesi (Alt bölüm 15.9).



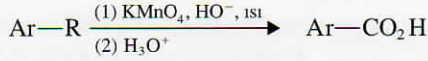
3. Fenoller ve Aromatik Aminler için Koruyucu ve Kapatıcı Gruplar (Alt bölüm 15.14A).



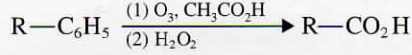
4. Benzilik Halojenleme (Alt bölüm 15.12B).



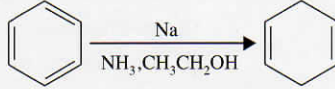
5. Yan-Zincir Yükseltgenmesi (Altbölüm 15.13C).



6. Benzen Halkasının Yükseltgenmesi (Altbölüm 15.13D).



7. Birch İndirgemesi (Altbölüm 15.16A).



Anahtar Terimler ve Kavramlar

Elektrofilik aromatik yer değiştirme	Altbölümler 15.1 ve 15.2
Arenyum iyonu	Altbölüm 15.2
Etkinleştirici grup	Altbölüm 15.10A
Etkinlik azaltıcı grup	Altbölümler 15.10B, 15.10C, ve 15.11A
Orto-para yönlendirme	Altbölümler 15.10A, 15.10C, 15.11D ve 15.11E
Meta yönlendirme	Altbölümler 15.10B ve 15.11C
Allilik karbokatyon	Altbölümler 13.10 ve 15.15
Benzilik karbokatyon	Altbölümler 15.12A ve 15.15
Benzilik radikal	Altbölümler 15.12A ve 15.15
Koruyucu ve kapatıcı gruplar	Altbölüm 15.14A

15.26 Aşağıda verilen her bir bileşik Cl_2 ve FeCl_3 ile halka klorlanmasına uğratıldığında elde edilebilecek ana ürünü (veya ürünleri) yazınız.

- | | |
|--|---|
| (a) Etilbenzen | (e) Nitrobenzen |
| (b) Anizol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCNH}_3$) | (f) Klorobenzen |
| (c) Florobenzen | (g) Bifenil ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$) |
| (d) Benzoik asit | (h) Etil fenil eter |

EK PROBLEMLER

15.27 Aşağıdaki her bir bileşiğin halka nitrolanmasında oluşan ana ürünü (veya ürünleri) yazınız.

- (a) Asetanilit ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$)
 (b) Fenil asetat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$)
 (c) 4-Klorobenzoik asit
 (d) 3-Klorobenzoik asit
 (e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$